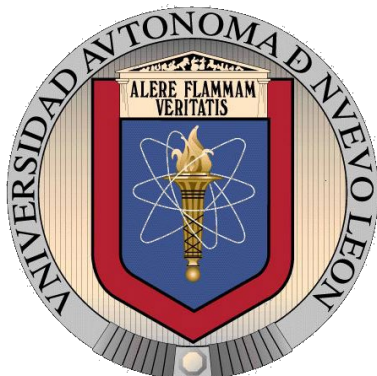


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**TESIS:**

**Estudio de las propiedades magnéticas en los  
compósitos de óxido de grafeno reducido con ferritas  
 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) con interés  
biomédico**

**POR**

**Dalmy Lucía Ochoa Gamboa**

**Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN  
CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

**Diciembre 2019**

Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos  
de óxido de grafeno reducido con ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}$   
 $\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) con interés biomédico

Revisión de tesis:

---

Dr. Tomás Constantino. Hernández García  
Director de tesis

---

Dra. Blanca Margarita Muñoz Flores  
Sinodal

---

Dr. Israel Alejandro López Hernández  
Sinodal

---

Dr. Eduardo Máximo Sánchez Cervantes  
Sinodal

## RESUMEN

I.Q. Dalmy Lucía Ochoa Gamboa

Diciembre 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del estudio:** Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) con interés biomédico

Número de páginas: 93

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

**Área de estudio:** Materiales magnéticos.

**Propósito y método de estudio:** El objetivo de la investigación fue sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades magnéticas de los compósitos OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) por medio de la ruta de combustión para modificar dicha propiedad magnética al tener tierras raras y biocompatibilidad con el óxido de grafeno reducido (OGr). Al obtener dichos compósitos con comportamiento superparamagnético estas tendrán un potencial para aplicaciones biomédicas.

**FIRMA DEL ASESOR:**

---

Dr. Tomás Constantino Hernández García

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I, CELAES, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás C. Hernández García.

Se realizó una estancia en el Instituto de Magnetismo Aplicado de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra. María Pilar Marín Palacios, Dra. Patricia de la Presa y Dr. Jesús López Sánchez

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de becario 888786.



## **Estancia**

Durante el proceso de la estancia se complementó la caracterización, se mejoró el tamaño de las nanopartículas, modificando así el método de síntesis con la utilización de surfactantes, la implementación de un recubrimiento y la realización de pruebas en equipo de hipertermia magnética.

# ÍNDICE

---

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>1</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>5</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Nanopartículas .....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Nanopartículas magnéticas .....	7
<b>1.2 Espinelas .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3. Propiedades magnéticas.....</b>	<b>9</b>
1.3.1. Momento magnético .....	9
1.3.2. Anisotropía magnética.....	10
1.3.3. Dominio magnético .....	11
1.3.4. Clasificación de materiales magnéticos .....	11
1.3.4.1. Diamagnetismo.....	11
1.3.4.2 Paramagnetismo .....	12
1.3.4.3. Ferromagnetismo.....	14
1.3.4.4. Antiferromagnéticos.....	14
1.3.4.5. Ferrimagnéticos.....	14
1.3.4.6. Superparamagnetismo.....	15
1.3.5. Curva de histéresis .....	16
1.3.5.1. Magnetización de saturación.....	17
1.3.5.2. Remanencia.....	17
1.3.5.3. Coercitividad .....	17
<b>1.4 Grafeno.....</b>	<b>18</b>
1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.....	18
1.4.2. Métodos de obtención del grafeno. ....	19
1.4.3. Óxido de grafeno.....	21
1.4.4. Reducción del óxido de grafeno .....	21
1.4.4.1. Reducción térmica .....	21
1.3.2.2. Reducción química. ....	22

1.5 Compósitos.....	22
2. Marco teórico.....	24
2.1 Antecedentes.....	24
2.2. Hipotesis.....	31
2.3Objetivo general.....	31
2.4. Objetivos específicos.....	31
3. Materiales y métodos .....	32
3.1. Síntesis de la ferrita $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ .....	32
3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido .....	34
3.3. Síntesis de compósitos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ (TR= La, Pr, Nd y Sm)..	36
3.4 caracterización de compuestos .....	37
3.4.1. Difracción de rayos x .....	37
3.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR).....	37
3.4.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	37
3.4.4. Espectroscopia Raman .....	37
3.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	37
3.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	37
3.4.7. Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	37
4.1. Caracterización estructural y morfológica de ferritas.....	38
4.1.1. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ .....	42
4.1.2. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ .....	48
4.1.3. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ .....	54
4.1.4. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$ .....	59
4.2. Caracterización estructural y morfológica de Óxido de Grafeno Reducido (OGr) .....	64
4.3 Caracterización estructural y morfológica de los compósitos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ (TR= La, Pr, Nd y Sm) .....	74
4.4. Propiedades magnéticas.....	78
4.4.1. Propiedades magnéticas de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ .....	78
4.4.2. Propiedades magnéticas de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ .....	80
4.4.3. Propiedades magnéticas de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ .....	82
4.4.4. Propiedades magnéticas de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$ .....	83
5. Conclusiones.....	85

<b>6. Recomendaciones</b> .....	86
<b>7. Referencias</b> .....	87
<b>APÉNDICES</b> .....	94

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura tipo espinela ( $MgAl_2O_4$ ) .....	8
Figura 2. Comportamientos Magnéticos.....	11
Figura 3. Comportamiento diamagnético [27].....	12
Figura 4. Comportamiento Paramagnético [27].....	13
Figura 5. Comportamiento ferromagnético [27].....	14
Figura 6. a) Material magnético con multidominios b) Partículas magnéticas de monodominio de un material no magnético .....	15
Figura 7. Comportamiento magnético en curva de histéresis [32] .....	16
Figura 8. Elementos de la línea de histéresis [32] .....	17
Figura 9. Formas del grafeno [39].....	18
Figura 10. Métodos de obtención del grafeno [50].....	20
Figura 11. Imagen de FE-SEM de nanopartículas de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xFe_{2-x}O_4$ [57].....	24
Figura 12. Imagen de FE-SEM de nanopartículas de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xGd_{0.02-x}Fe_{1.98}O_4$ [58]...	25
Figura 13. Imagen de SEM de nanopartículas de $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{2-x}Nd_{0.04}O_4$ .....	25
Figura 14. Imagen de SEM de nanopartículas de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ [61].....	26
Figura 15. Imagen de SEM de OGr/ $MnFe_2O_4$ [62].....	27
Figura 16. Imagen de TEM de OGr/ $Ni_{0.5}Fe_2O_4$ [63].....	27
Figura 17. Imagen de TEM de $ZnFe_2O_4/rGO$ [64].....	28
Figura 18. Imagen de TEM de $Mg_{0.8}Ca_{0.2}Nd_xFe_{2-x}O_4$ [65] .....	28
Figura 19. Imagen de SEM de OGr/ $Li_{0.31}Zn_{0.38}Fe_{2.31}O_4$ [66] .....	29
Figura 20. Síntesis por combustión de ferritas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ (TR= La, Pr, Nd y Sm) .....	34
Figura 21. Proceso de síntesis para obtención del óxido de grafeno .....	35
Figura 22. Proceso de síntesis para obtención del Óxido de Grafeno Reducido.....	36
Figura 23. Proceso de síntesis por método sonoquímico para obtención de compósitos....	36
Figura 24. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 350 °C, con urea y sin tratamiento.....	38
Figura 25. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 350 °C, con urea y con tratamiento a 600 °C, por 2 horas.....	39
Figura 26. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y sin tratamiento .....	40
Figura 27. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y con tratamiento a 1000 °C, por 2 horas.....	41

Figura 28. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ con variaciones estequiométricas de 1:0.75, 1:0.8 y 1:0.85, obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y sin tratamiento .....	42
Figura 29. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ obtenida por síntesis de combustión a 600 °C .....	43
Figura 30. Espectro de FTIR de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ obtenida por combustion .....	44
Figura 31. Imagen SEM de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	45
Figura 32. Distribución de tamaño de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina .....	45
Figura 33. Análisis elemental de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	46
Figura 34. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Nd y f) O .....	47
Figura 35. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ obtenida por síntesis de combustión a 600 °C .....	49
Figura 36. Espectro de FTIR de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ obtenida por combustion .....	49
Figura 37. Imagen SEM de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	50
Figura 38. Distribución de tamaño de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina .....	50
Figura 39. Análisis elemental de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	51
Figura 40. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) La y f) O .....	53
Figura 41. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ obtenida por síntesis de combustión a 600 °C .....	54
Figura 42. Espectro de FTIR de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ obtenida por combustion .....	55
Figura 43. Imagen SEM de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	56
Figura 44. Distribución de tamaño de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina .....	56
Figura 45. Análisis elemental de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	57

Figura 46. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Pr y f) O.....	58
Figura 47. Patrones de DRX de una muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$ obtenida por síntesis de combustión a 600 °C .....	59
Figura 48. Espectro de FTIR de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$ obtenida por combustión .....	60
Figura 49. Imagen SEM de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible .....	61
Figura 50. Distribución de tamaño de la muestra de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ por síntesis de combustion utilizando glicina .....	61
Figura 51. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Sm y f) O.....	63
Figura 52. Patrones de DRX de muestras de grafito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 2.5 g de oxidante.....	64
Figura 53. Obtención de OGr a partir de OG comercial [81].....	65
Figura 54. a) patrones de DRX de muestras de grafito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 3.5 g de oxidante y b) obtención de OGr a partir de OG comercial [81].....	66
Figura 55. a) patrones de DRX de muestras de grafito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 3.0 g de oxidante y b) obtención de OGr a partir de OG comercial [81].....	67
Figura 56. Espectro de FTIR de muestras de óxido de grafeno obtenidas por método de Hummers y b) obtención de OG/OGr para propiedades antibacteriles por Zhong [79]. .....	68
Figura 57. Espectro de FTIR de muestras de óxido de grafeno reducido obtenidas por método de Hummers b) obtención de OG/OGr para propiedades antibacteriles por Zhong [79]. .....	69
Figura 58. Espectro RAMAN de muestra de óxido de grafeno obtenida por método de Hummers .....	70
Figura 59. Espectro RAMAN de muestra de óxido de grafeno reducido obtenida por método de Hummers.....	71
Figura 60. Espectro ultravioleta visible de OG y OGr.....	72
Figura 61. Deconvolución de los espectros XPS del OG.....	73
Figura 62. Deconvolución de los espectros XPS del OGr .....	73
Figura 63. DRX de compósitos obtenidos por sonicación. ....	74
Figura 64. Espectros FTIR de los compósitos.....	75
Figura 65. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Nd, f) O y g) OGr .....	76
Figura 66. Curvas de histéresis de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ a 2 y 300 K .....	79
Figura 67. Curvas de histéresis de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ a 300 K .....	80

<i>Figura 68. Curvas de histéresis de <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4</math> a 2 y 300 K.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 69. Curvas de histéresis de <math>OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4</math> a 300 K.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 70. Curvas de histéresis de <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4</math> a 2 y 300 K.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 71. Curvas de histéresis de <math>OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4</math> a 300 K.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 72. Curvas de histéresis de <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4</math> a 2 y 300 K.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 73. Curva de histéresis de <math>OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4</math> a 300 K.....</i>	<i>84</i>



## LISTA DE TABLAS

---

<i>Tabla 1 Pruebas de síntesis con la ferrita <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4</math> con distintas relaciones estequiométricas, tiempos y temperaturas de combustión y tratamiento térmico.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 2 Variaciones estequiométricas de la ferrita <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4</math> utilizando glicina como combustible.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3 Síntesis de ferrita <math>Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4</math> con las condiciones necesarias para formación de estructura tipo espinela .....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 4. Distancia interlaminar de las muestras de GO, OGr y grafito, calculadas mediante la ley de Bragg .....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 5. Tamaño del cristal de compósitos.....</i>	<i>75</i>

## RESUMEN

---

Las ferritas a escala nanométrica se encuentran entre los sistemas elegidos con mayor frecuencia para los estudios de magnetismo, estas pueden estar unidas a materiales grafiticos y obtener efectos sinérgicos que hace que los materiales soportados por derivados de grafeno exhiban funcionalidades mejoradas. Entre los materiales se encuentran los compósitos de óxido de grafeno reducido (OGr)/ferritas, mismos que han sido investigados por sus posibles aplicaciones en una amplia gama de disciplinas, como eliminación de contaminantes orgánicos, la administración de fármacos dirigidos, resonancia e hipertermia magnéticas. En esta investigación se sintetizaron nanopartículas de espinela  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR: Nd, Sm, Pr y La) mediante el método de combustión. Se obtuvo el OGr, mediante el método de Hammers, además, se sintetizaron los compósitos del sistema OGr/  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  por método sonoquímico.

Las nanopartículas de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR: Nd, Sm, Pr y La) y los compósitos se caracterizaron utilizando la técnica de XRD, la cual confirmó las fases cristalográficas r FTdeseadas y que éstas no presentan impurezas. La morfología de las muestras se estudió mediante SEM, la caracterización manifestó que se tiene partículas menores a 50 nm y la información estructural obtenida de la difracción de electrones del área seleccionada concuerda con las obtenidas en el análisis de difractogramas de rayos X. Los nanocompuestos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ , también se caracterizaron por FTIR para corroborar la existencia de grupos funcionales de OGr. Las propiedades magnéticas que son aproximadas a 50 emu/g, se midieron por medio de VSM.

# 1. Introducción

---

## 1.1 Nanopartículas

Recientemente las nanopartículas (NP's) han mostrado gran interés en áreas multidisciplinarias debido a sus extraordinarias propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas [1]. Estas propiedades son útiles en materiales para sensores [2], fotocatalizadores [3] y biomedicina [4] debido a que son partículas ultrafinas con al menos una dimensión en el rango nanométrico (1 a 100 nm), y presentan una alta relación superficie-volumen; por ello, son extremadamente reactivas y versátiles en comparación con partículas de mayor tamaño. Las NP's se clasifican principalmente en grupos orgánicos, como las proteínas, los liposomas, o grupos inorgánicos, incluidos los puntos cuánticos y las nanopartículas magnéticas (NPM) [5]. Las NPM representan un gran potencial biomédico en la hipertermia magnética para la terapia contra el cáncer, la separación del ADN y la administración de genes/fármacos guiados magnéticamente [6–8]. Entre las principales nanopartículas magnéticas para uso biomédico se encuentran las espinelas por su biocompatibilidad y fácil procedimiento de síntesis [5].

### 1.1.1 Nanopartículas magnéticas

Desde principios del siglo XX las partículas magnéticas han sido utilizadas para diversas aplicaciones como en grabación magnética, en altavoces y tintas magnéticas. Hace apenas unos años surgieron nuevas aplicaciones en el campo de la biomedicina.

Uno de los elementos más usados para la creación de materiales magnéticos en biomedicina es el hierro, ya que este se metaboliza fácilmente dentro del cuerpo; además las partículas tienen tamaños comparables al de las proteínas, células, virus y ADN, y posean un elevado momento magnético y las líneas de campo puedan atravesar el cuerpo humano, esto hace que las partículas posean un futuro prometedor en este campo [9]. Las nanopartículas utilizadas en aplicaciones biomédicas suelen tener tamaños de partícula entre 10 y 50 nm, al tener estos tamaños, generalmente se transforman en un dominio magnético único y muestran un comportamiento superparamagnético cuando la temperatura se encuentra por encima de una temperatura específica llamada “temperatura de bloqueo”. En condiciones de estado superparamagnético, una nanopartícula posee un gran momento magnético y se comporta como un átomo paramagnético gigante con una respuesta rápida a campos magnéticos aplicados, manifestando una remanencia y coercitividad despreciable [10].

Las nanopartículas magnéticas de las ferritas de espinela son de gran interés en la ciencia fundamental, especialmente para abordar las relaciones fundamentales entre las propiedades magnéticas, su química y estructura cristalina. La cristalografía muestra cómo la composición química (fórmula química), la estructura interna y las propiedades físicas de los minerales están vinculadas entre sí [11].

## 1.2 Espinelas

Las espinelas son óxidos mixtos con estequiometría  $AB_2O_4$ , tienen una estructura cúbica centrada en las caras (ccc) en la que los iones óxido están en un empaquetamiento cúbico compacto (ecc) [12]. Los iones A son generalmente cationes divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , por ejemplo) que ocupan sitios tetraédricos y los iones B son cationes trivalentes ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ). La espinela está constituida esencialmente

por una serie de iones oxígeno situados en los vértices con grupo espacial  $Fd3m$  (figura 1) [13].

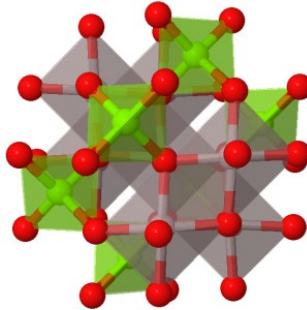
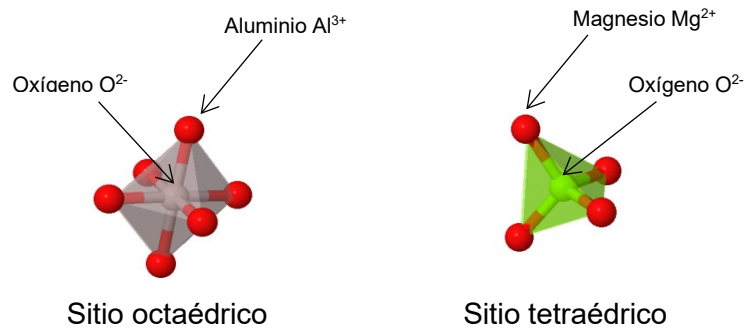


Figura 1. Estructura tipo espinela ( $MgAl_2O_4$ )

Otra configuración posible es conocida como espinela inversa, en la cual la mitad de los cationes  $B$  ocupan los sitios tetraédricos y la otra mitad de los cationes  $B$  junto a todos los cationes  $A$  se ubican en las posiciones octaédricas. Sin embargo, hay muchas posibles distribuciones catiónicas intermedias que se pueden representar mediante la fórmula química general:

$$(A_{1-\lambda}B_{\lambda})^T (A_{\lambda}B_{2-\lambda})^O O_4 (1)$$

donde  $\lambda$  se denomina parámetro de inversión de la estructura, e indica la fracción de cationes  $B$  que ocupan posiciones tetraédricas. Los superíndices  $T$  y  $O$  indican los dos tipos de sitios (tetraédricos y octaédricos) donde se ubican los cationes  $A$  y  $B$  en la estructura espinela. Así, acuerdo a la fórmula, cuando  $\lambda = 0$  la estructura es una espinela normal  $(A)^T(B_2)^O O_4$  y cuando  $\lambda = 1$  la espinela es inversa  $(B)^T(AB)^O O_4$  [14].

En cada celda unidad hay el mismo número de sitios octaédricos como de iones oxígeno, es decir, 32 y 64 sitios tetraédricos. Sin embargo, no todo puede ser ocupado, los cationes de  $A^{2+}$  y de  $B^{3+}$  se insertan en el arreglo, llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava de las posiciones tetraédricas disponibles. Esto significa que hay 8 sitios tetraédricos ocupados y 16 sitios octaédricos ocupados en una celda unitaria [15–17].

La razón por la cual se encuentran ocupados sólo 8 de los 64 intersticios tetraédricos, en la estructura espinela, es porque estos intersticios son generalmente muy pequeños para dar cabida a los cationes divalentes o trivalentes. La ocupación de 8 sitios tetraédricos por cationes  $A^{2+}$  y  $B^{3+}$  se produce debido a que los aniones  $O^{2-}$  se apartan entre sí en la dirección cristalográfica  $[1\ 1\ 1]$ , y demás direcciones equivalentes, creando el espacio necesario para que los cationes se ubiquen en dichos sitios. Una medida cuantitativa del desplazamiento de los aniones  $O^{2-}$  está dado por el parámetro posicional ion óxido  $u$ , que es la distancia (fraccional del parámetro de red  $a$ ) entre un ión oxígeno y una cara de la celda unidad, tal como se muestra en la figura 1. En una red espinela ideal, el parámetro posicional del anión  $O^{2-}$  vale  $u = 3/8\ a = 0,375\ a$ .

En general, la estructura espinela puede ser caracterizada por el parámetro de red  $a$ , el parámetro posicional del oxígeno  $u$  y el grado de inversión  $\lambda$ . El parámetro de red toma valores comprendidos entre 8 y 9 Å, dependiendo del tipo de iones que formen la espinela [18].

La distribución catiónica en los óxidos espinela depende de varios factores, tales como: el radio iónico, el tamaño del intersticio, la temperatura y la preferencia de orbital por una coordinación específica. En el caso de ferritas y cromitas nanoestructuradas, existe además otro factor que modifica la distribución catiónica, que es el método de síntesis empleado para producir las nanopartículas [19].

### 1.3. Propiedades magnéticas

El magnetismo es el fenómeno por el cual los materiales muestran una fuerza atractiva o repulsiva que influyen en otros materiales, ha sido conocido por cientos de años. Sin embargo, los principios y mecanismos que explican el fenómeno magnético son complejos y refinados y su entendimiento fue limitado hasta tiempos relativamente recientes [20].

#### 1.3.1. Momento magnético

Las propiedades magnéticas de los materiales son originadas por el movimiento de los electrones. Tanto el espín como el movimiento orbital de los electrones en un átomo crean su propio momento magnético, llamados momento magnético de espín ( $\mu_S$ ) y momento magnético orbital ( $\mu_L$ ), respectivamente. Así, el vector momento magnético atómico ( $\mu_a$ ) es la suma de los momentos magnéticos  $\mu_S$  y  $\mu_L$  de todos los electrones que componen el átomo.

$$\mu_a = \Sigma \mu_S + \Sigma \mu_L \quad (2)$$

El principio de exclusión de Pauli prohíbe a los electrones, en un mismo átomo, tener todos los números cuánticos exactamente iguales. Por lo tanto, la única manera de que dos electrones ocupen el mismo orbital es diferenciándose en el número cuántico de espín ( $s$ ), es decir, uno con  $s = 1/2$  y el otro con  $s = -1/2$ . A esto se le llama apareamiento de espines. Debido a que los espines se encuentran apareados, y tienen sentido opuesto, ellos se cancelan entre sí y provocan la anulación del momento magnético de espín. Por lo tanto, no existe una contribución de  $\mu_S$  al momento magnético atómico. Cuando  $\mu_S$  y  $\mu_L$  son cero ( $\mu_a = 0$ ), comúnmente se dice que los átomos, y el material que componen, no son magnéticos [21]. Pero, como se explica más adelante, esta afirmación no es correcta debido a que los materiales con estas características presentan un comportamiento magnético denominado diamagnetismo.

Las propiedades magnéticas se estudian experimentalmente, midiendo la respuesta de los materiales cuando se aplica un campo magnético externo  $H$ . La magnetización, denotada por el vector  $M$ , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen, creado al aplicar un campo  $H$ :

$$M = \frac{\sum \mu S + \sum \mu L}{V} \quad (3)$$

El momento por unidad de masa se conoce como magnetización específica ( $\sigma$ ) y se relaciona con la magnetización volumétrica mediante la expresión:

$$\sigma = \frac{M}{\rho} \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material.

En el sistema de unidades CGS, la densidad de flujo o inducción magnéticos  $B$  sigue la relación:

$$B = H + 4\pi M \quad (5)$$

En algunos materiales (los diamagnéticos y paramagnéticos),  $M$  es proporcional al campo magnético  $H$ , según:

$$M = \chi H \quad (6)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\chi$  es llamada susceptibilidad magnética, y es una medida del grado en el que una sustancia se magnetiza bajo la aplicación de un campo magnético. En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos no se cumple la relación, ya que  $\chi$  varía cuando se cambia el campo magnético  $H$ .

### 1.3.2. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética hace referencia al hecho de que ciertas propiedades magnéticas de un material dependen de la dirección en que el campo magnético es aplicado en relación con éste. Esto se observa al magnetizar una muestra desde dos direcciones diferentes. Al comparar ambos resultados, se observa que en una determinada dirección la muestra satura a una intensidad de campo pequeña o fácilmente, y para la otra, se necesita una intensidad de campo mucho mayor o que es difícil de magnetizar. Así se definen los ejes de fácil y difícil magnetización, por lo que se habla de una dirección de magnetización preferente del material. En este apartado se describen dos tipos de anisotropía, la magnetocrystalina y la de forma [22].

La anisotropía magnetocrystalina tiene lugar cuando la interacción entre el espín y la órbita del electrón es predominante. Cuando una muestra es magnetizada, los momentos magnéticos son forzados a alinearse a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado. Esto implica que los espines son reorientados a dicha dirección [23].

Por otra parte, si la orientación de las órbitas atómicas es energéticamente favorable en dicha dirección, entonces los momentos magnéticos se orientan fácilmente, pero, de ser el caso contrario, la interacción espín-órbita impedirá la reorientación de los espines, volviendo difícil el orientar los momentos magnéticos en esta dirección. Para el caso de una estructura cristalina hexagonal, la energía por unidad de volumen almacenada debido a la reorientación de la magnetización por el campo aplicado sólo depende del

ángulo entre la magnetización y el eje de anisotropía, por ello este tipo de anisotropía magnetocristalina es llamada anisotropía uniaxial.

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (7)$$

El ángulo  $\theta$  es aquel entre la magnetización y el eje de anisotropía. Los ejes fácil y difícil del material quedan determinados por los distintos valores que pueden tomar las constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$ . La constante de anisotropía  $K_0$  es despreciada por no presentar dependencia.

### 1.3.3. Dominio magnético

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos tienden a tener una única orientación dada la interacción entre los mismos, pero esto no es del todo cierto. El material presenta diferentes zonas, en las que, en cada una de éstas, los momentos están orientados en una dirección determinada. Estas zonas son llamadas dominios magnéticos (véase figura 2) y su formación se explica por razones energéticas.

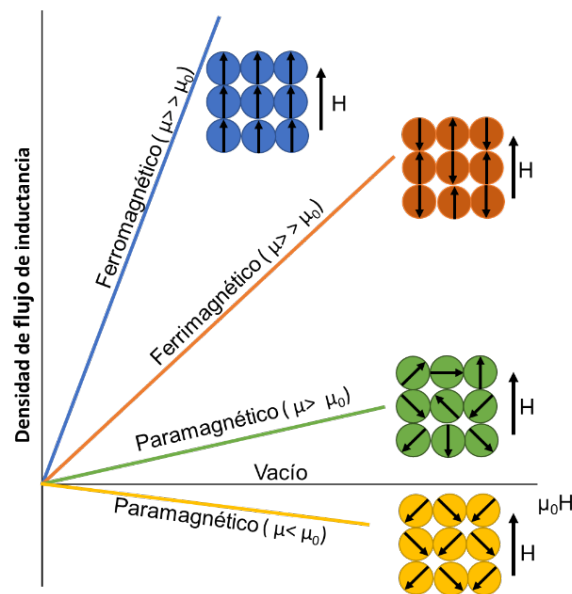


Figura 2. Comportamientos Magnéticos

### 1.3.4. Clasificación de materiales magnéticos

No existe un material no magnético. Todos los materiales responden a campos magnéticos. Cuando se aplica un campo magnético a un material, se observan varios tipos de comportamientos.

#### 1.3.4.1. Diamagnetismo

Un campo magnético que actúa sobre cualquier átomo induce un dipolo magnético para todo el átomo, al influir en el campo magnético causado por los electrones de sus órbitas. Estos dipolos se oponen al campo magnético, haciendo que la magnetización sea menor a cero [24].

Estos materiales constan de átomos con configuración electrónica de capa cerrada o llena ( $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$ ,  $f^{14}$ ); es decir, están formados por átomos con sus espines apareados. Por lo tanto, sus átomos no tienen momento magnético permanente, lo que hace que estos materiales no presenten magnetización espontánea. Sin embargo, al aplicar un campo magnético se observa una pequeña susceptibilidad magnética negativa, ya que los momentos magnéticos atómicos se alinean en la dirección opuesta al campo magnético aplicado. Este comportamiento puede ser entendido por medio de la ley de Lenz, ya que los electrones en movimiento actúan como espiras de corriente, generándose un pequeño momento magnético orbital inducido, en dirección opuesta al campo magnético externo. Al remover el campo aplicado, la magnetización vuelve a ser cero, debido a que los momentos magnéticos orbitales se anulan entre sí. Si luego se aplica un campo en dirección contraria ( $-H$ ), la magnetización aumenta en la dirección positiva [25].

Por otro lado, el diamagnetismo es independiente de la temperatura y es una propiedad universal de la materia, ya que está presente en todas las sustancias y materiales. Sin embargo, su contribución es muy pequeña frente a los otros comportamientos magnéticos, por lo que en ciertos materiales no se aprecia y puede ser despreciada. Algunos ejemplos de sustancias diamagnéticas son: agua, cuarzo, cobre, plata y oro.

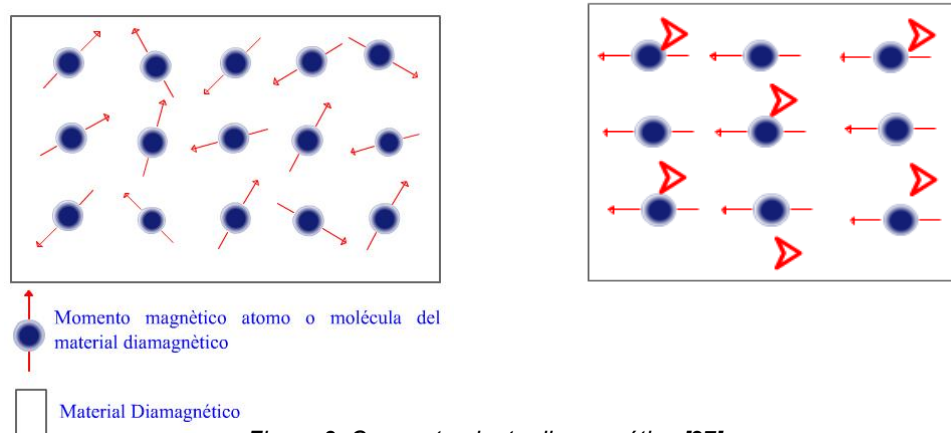


Figura 3. Comportamiento diamagnético [27]

#### 1.3.4.2 Paramagnetismo

Estos materiales constan de átomos con momento magnético permanente, debido a que una de las capas electrónicas de los átomos se encuentra parcialmente llena. El momento magnético atómico es originado por el espín neto, producido por los espines desapareados en la capa electrónica incompleta. En un material paramagnético, los momentos magnéticos experimentan agitación térmica, lo que provoca un desorden en el conjunto de momentos magnéticos atómicos y, por consiguiente, el material no presenta magnetización en ausencia de un campo magnético externo. Sin embargo, al aplicar un campo magnético, estos materiales presentan una magnetización neta positiva, producida por el alineamiento parcial de los momentos magnéticos atómicos en la dirección de  $H$ . De la misma manera que los materiales diamagnéticos, si se remueve el campo magnético externo la magnetización vuelve a ser cero, debido a que los momentos magnéticos se desordenan nuevamente [11, 14, 26, 27]. Este comportamiento es observado en la curva de magnetización  $M$  vs  $H$ . A medida que se reduce el campo magnético aplicado ( $+H$ ), la magnetización positiva disminuye y se



hace cero cuando el campo magnético es retirado completamente. Si luego se aplica un campo en dirección contraria ( $-H$ ), aparece una magnetización que aumenta en la dirección negativa. El comportamiento de  $M$  vs.  $H$  en un material paramagnético también es reversible, ya que la curva sigue el mismo camino cuando se invierte el campo magnético. Por otro lado, si se aplica un campo magnético débil, la susceptibilidad magnética en función de la temperatura sigue la conocida ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (8)$$

donde la constante de Curie ( $C$ ) depende del tipo de átomos magnéticos presentes en el material.

La ley de Curie es válida para materiales paramagnéticos compuestos por átomos magnéticos sin interacciones, pero prácticamente en ningún material se cumple esto. Por lo general, los átomos magnéticos interactúan entre sí y el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se rige por la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (9)$$

donde  $\theta$  es conocida como la temperatura paramagnética de Curie-Weiss y depende de las interacciones magnéticas entre los momentos magnéticos atómicos.  $\theta$  tiene valores positivos cuando las interacciones magnéticas tienden a alinear los momentos magnéticos en la misma dirección y toma valores negativos en el caso contrario, es decir, cuando los momentos magnéticos tienden a alinearse antiparalelamente. Cuando existen interacciones magnéticas fuertes entre los átomos paramagnéticos, los momentos magnéticos atómicos se alinean a temperaturas menores de una cierta temperatura de transición, presentando un comportamiento magnético ordenado (ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo) [26].

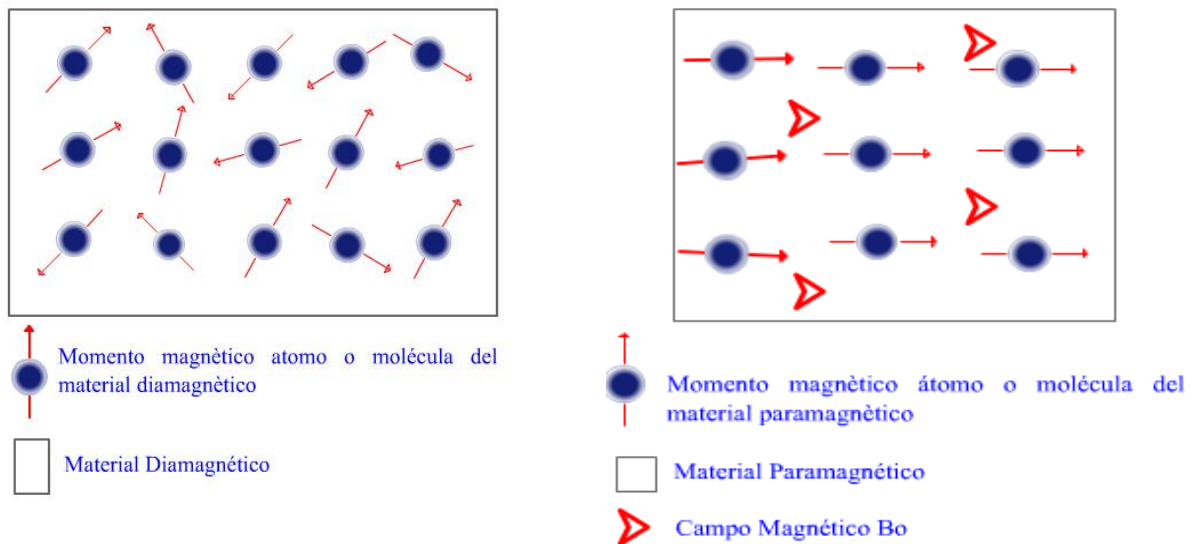


Figura 4. Comportamiento Paramagnético [27]

#### 1.3.4.3. Ferromagnetismo

El comportamiento ferromagnético es causado por los niveles de energía no totalmente ocupados de nivel 3d del hierro, níquel y el cobalto. También se observa un comportamiento similar en otros materiales, incluyendo el gadolinio. En materiales ferromagnéticos, los dipolos impares permanentes quedan alineados con facilidad con el campo magnético impuesto debido a la interacción de intercambio o refuerzo mutuo de los dipolos. Se obtienen grandes magnetizaciones incluso para campos magnéticos pequeños, dando grandes susceptibilidades que se aproximan a  $10^6$ . De manera similar a los ferroeléctricos depende de la intensidad del campo magnético aplicado, Esto es similar al comportamiento mecánico de los elastómeros con el módulo de elasticidad dependiente del nivel de deformación. Arriba de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se comportan como materiales paramagnéticos y su susceptibilidad está dada por la ecuación de Curie Weiss [28].

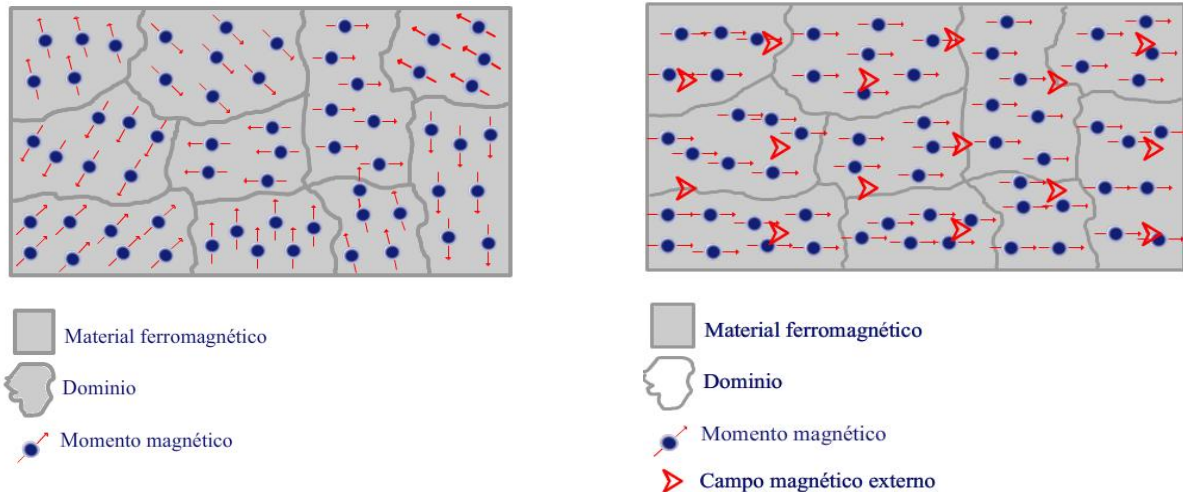


Figura 5. Comportamiento ferromagnético [27]

#### 1.3.4.4. Antiferromagnéticos

Estos materiales también están formados por átomos con momento magnético permanente. A diferencia de los materiales ferromagnéticos, las fuertes interacciones magnéticas producen un alineamiento antiparalelo entre los momentos magnéticos. El ordenamiento antiferromagnético puede considerarse como formado por dos mallas ferromagnéticas, con igual magnetización, acopladas antiparalelamente entre sí. Por lo tanto, estos materiales no presentan una magnetización espontánea. Algunos ejemplos de materiales antiferromagnéticos son la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y la goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) [29, 30].

#### 1.3.4.5. Ferrimagnéticos

De la misma manera que los materiales antiferromagnéticos, presentan un alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos, pero con la diferencia de que estos materiales sí presentan una magnetización espontánea. Los materiales ferrimagnéticos están constituidos por dos o más tipos de átomos o iones magnéticos. Por lo tanto, están presentes momentos magnéticos con diferentes magnitudes, los cuales forman dos o más mallas magnéticas desiguales que se acoplan antiparalelamente entre sí y dan origen a la magnetización espontánea. Cuando se

aplica un campo magnético  $H$ , una parte mayoritaria de los momentos magnéticos se alinean con  $H$ , mientras que la otra porción se opone al campo, resultando una magnetización neta en la dirección del campo aplicado. Al igual que los materiales ferromagnéticos, estos materiales exhiben histéresis magnética, pero con una magnetización de saturación más pequeña. Algunos ejemplos de materiales ferrimagnéticos son: los óxidos con estructura espinela, como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [31].

#### 1.3.4.6. Superparamagnetismo

Debido a que, si todos los momentos magnéticos se orientasen en la misma dirección se generaría una gran cantidad de energía magnetostática, el material agrupa los magnetrones en regiones denominadas dominios magnéticos. Un dominio magnético es un volumen de material ferromagnético en el que todos los magnetrones se alinean en la misma dirección (magnetización uniforme). Dentro de cada dominio los espines están orientados en la misma dirección, pero distinta a la de otros dominios magnéticos (Figura 6). El concepto de dominio permite distinguir el ferromagnetismo del paramagnetismo. Cada región de magnetización uniforme está separada por una pared. La formación de las paredes de dominio es un proceso condicionado por el equilibrio entre la energía magnetostática, que aumenta proporcionalmente con el volumen de los materiales, y la energía superficial de la pared del dominio, que aumenta proporcionalmente con el área interfacial entre dominios. Aunque se genere energía de interfacial de unos dominios con otros, esta configuración multidominio dentro del material es la más favorable desde el punto de vista energético. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula de material disminuye, el número de dominios magnéticos decrece hasta un valor crítico ( $D_{\text{CRIT}}$ ) en el que el elevado valor de la energía asociada con la pared de los dominios es termodinámicamente desfavorable, y el material se convierte en monodominio (Este tamaño se alcanza cuando se igualan la energía magnetostática con la superficial). Así, el valor  $D_{\text{CRIT}}$  indica el tamaño de la transición monodominio-multidominio. Por debajo de  $D_{\text{CRIT}}$ , el material posee todos sus momentos magnéticos orientados en la misma dirección cuando se le aplica un campo magnético. Esto da lugar a un dipolo permanente dentro del material de una magnitud similar a la de los materiales.

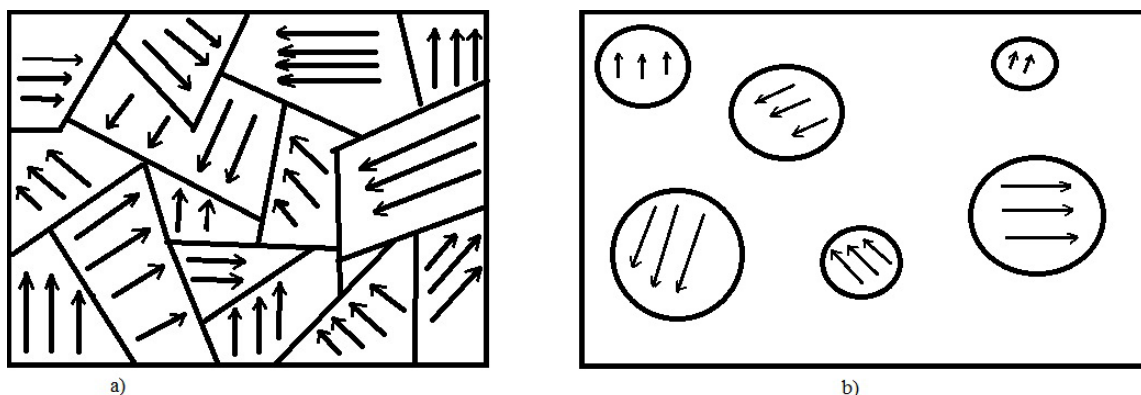


Figura 6. a) Material magnético con multidominios b) Partículas magnéticas de monodominio de un material no magnético

### 1.3.5. Curva de histéresis

La histéresis magnética se puede explicar siguiendo el esquema de la figura 7. Al aplicar un campo magnético sobre una muestra de material ferromagnético, ésta responde creando su propio magnetismo, es decir, la muestra se magnetiza. Así, en una muestra ferromagnética, inicialmente desmagnetizada ( $M = 0$  para  $H = 0$ , punto O), la magnetización aumenta con el incremento del campo magnético aplicado, siguiendo la curva OABC, hasta alcanzar el punto C que corresponde a la magnetización de saturación ( $M_S$ ). El estado de saturación magnética, alcanzado en el punto C, corresponde a un estado del material en el que todos sus momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo magnético aplicado. La curva OABC es comúnmente conocida como curva de magnetización inicial o curva virgen. En la región OA el proceso de magnetización es reversible, es decir que, si se retira el campo aplicado, la magnetización vuelve a cero. Más allá de esta región, es decir en la región ABC, el proceso de magnetización ya no es reversible; por consiguiente, si el campo magnético aplicado se reduce partiendo desde el estado saturado (punto C), la magnetización disminuye gradualmente siguiendo la curva CD, obteniéndose una magnetización no nula cuando el campo aplicado es cero. La magnetización en el punto D es conocida como magnetización remanente ( $M_R$ ). Si luego se aplica un campo magnético opuesto a la dirección de magnetización, se puede lograr que la magnetización del material sea cero (punto E). El campo magnético necesario para desmagnetizar la muestra se denomina campo coercitivo ( $H_C$ ) y a la curva DE se le llama curva de desmagnetización. Al continuar aumentando el campo en el sentido negativo, aparece nuevamente una magnetización, la cual aumenta hasta alcanzar el punto F que corresponde a la saturación de la magnetización en el sentido negativo. Por último, si se varía el campo aplicado en el sentido positivo, la magnetización cambia siguiendo la curva FGHC. La curva de histéresis CDEFGHC es reproducible completamente en ciclos consecutivos. Un material puede ser caracterizado magnéticamente a partir de los tres parámetros magnéticos ( $M_S$ ,  $M_R$  y  $H_C$ ), que se determinan de las curvas de histéresis [32].

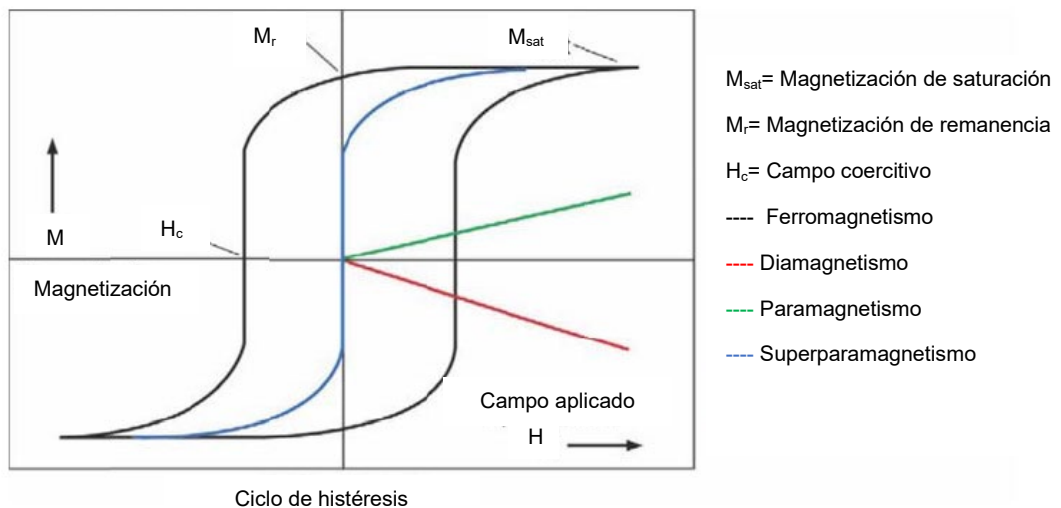


Figura 7. Comportamiento magnético en curva de histéresis [32]

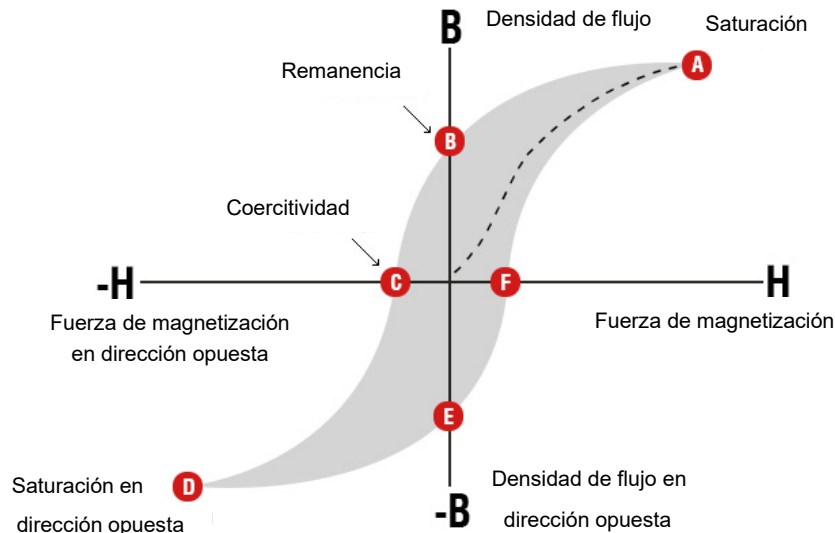


Figura 8. Elementos de la línea de histéresis [32]

#### 1.3.5.1. Magnetización de saturación

Es el punto donde existe la máxima imantación de un material, a partir del cual, por más que se aumente la excitación magnética, su campo magnético no crece porque sus momentos magnéticos ya han sido totalmente alineados. Esto significa que la densidad de flujo magnético total se nivela. La saturación es una característica de los materiales magnéticos, como el hierro, el níquel, el cobalto y sus aleaciones, entre otros [33].

#### 1.3.5.2. Remanencia

La remanencia  $B_r$  es una medida para la inducción magnética o densidad de flujo que permanece en el imán tras su magnetización. Dicho de otra manera, cuanto mayor sea el valor de remanencia, más fuerte será el imán. También se puede entender por remanencia al valor de la densidad de flujo restante cuando el campo externo es alto y la magnetización de saturación, cero. Las unidades utilizadas son Tesla (T) para el SI y Gauss para el CGS [34, 35].

#### 1.3.5.3. Coercitividad

La coercitividad magnética es la intensidad del campo magnético que debe aplicarse para desmagnetizar un producto magnético como un imán de ferrita, cargado previamente a su densidad de flujo de saturación. Desmagnetización significa que el flujo total o la densidad de flujo local es cero. Esto sucede cuando un imán permanente está en un campo magnético polarizado inverso de fuerza coercitiva. Si un imán está expuesto a un campo opuesto, depende de su fuerza coercitiva, para mantener su magnetización, dependiendo de su calidad. Básicamente, la regla se aplica: cuanto mayor es la fuerza coercitiva de un imán, mejor puede un imán retener su magnetización [36, 37].

Otro de compuestos utilizados en esta investigación es el óxido de grafeno reducido (OGr) el cual es un alótropo del carbono y el cual al combinarse con nanopartículas magnéticas en forma de compuesto tienen un gran efecto para utilizarse en aplicaciones biomédicas.

En la actualidad, los nanocompuestos basados en OGr con nanopartículas magnéticas, son de gran interés debido a su alto potencial en aplicaciones biomédicas como inmunoensayos, hipertermia y agentes de contraste de resonancia magnética (MRI). El óxido de grafeno reducido fue elegido como el anfitrión de las nanopartículas magnéticas debido a su excelente conductividad térmica en solvente acuoso.

#### 1.4 Grafeno

El grafeno se define como un material cristalino bidimensional (2D), que consta de una sola capa de átomos de carbono híbridos  $sp^2$  firmemente dispuestos en una red de panal hexagonal. El grafeno tiene un espesor del tamaño de un átomo es considerado como material de construcción básico para materiales gráficos de todas las dimensiones, como los nanotubos de carbono y los fullerenos. o apilarse para formar el grafito 3D (figura 9). En 1987, el término "grafeno" apareció por primera vez en la descripción de hojas individuales de grafito como constituyente de los compuestos de intercalación de grafito; sin embargo, el término "grafeno" fue nombrado por primera vez cuando fue estudiado por Hanns-Peter Boehm en 1962, quien se dedicó al estudio de las láminas de carbono de una sola capa. En 2004, la creación de grafeno fue descubierta e investigada por dos científicos rusos, en la Universidad de Manchester, Andrei Geim y Kostya Novoselov y sus co-investigadores, en un intento de explorar las propiedades eléctricas del grafeno mediante la extracción de la capa atómica-cristales gruesos de grafito pirólitico altamente orientado, con la ayuda de la pegajosa "cinta adhesiva". En 2010, Geim y Novoselov ganó y recibió el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con grafeno 2D. Dado que las aplicaciones potenciales para el grafeno superlativo parecían ser ilimitadas, surgió como un nanomaterial fascinante para estimular y fomentar tanto el descubrimiento científico como su explotación comercial en una variedad de áreas de la nanotecnología [38, 39].

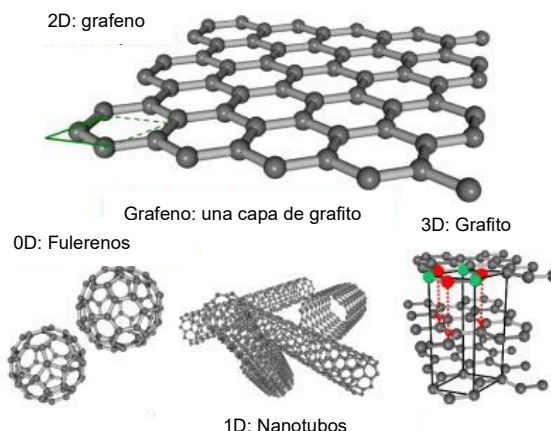


Figura 9. Formas del grafeno [39]

##### 1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno

El grafeno cuenta con propiedades físicas y químicas que lo hace un material apto para usarse en diversas aplicaciones, por ejemplo, en cuanto a su estructura electrónica, se le ha considerado como un semimetal, porque posee una banda prohibida (gap) de cero como, con la particularidad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores [40–42]. Por esto por lo que también se le puede considerar como un semiconductor de gap nulo. Por otro lado, el grafeno también

exhibe otras características superiores de naturaleza electrónica, mecánica, óptica y de transporte. Estos incluyen efecto de campo ambipolar, resistencia mecánica superlativa, área superficial específica grande, alta transparencia, y alta conductividad térmica. Gracias a estas propiedades extraordinarias y superiores, el grafeno ya ha revelado una gran cantidad de aplicaciones potenciales con posibles usos en pantallas táctiles, condensadores, dispositivos espintrónicos, pilas de combustible, baterías, sensores, películas transparentes conductoras, circuitos de alta frecuencia, eliminación de materiales tóxicos, electrónica y biomedicina[42].

Recientemente los nanocompuestos basados en grafeno han atraído cada vez más atención en el campo de la biología y la biomedicina. El grafeno y sus derivados se han destacado ampliamente como biomateriales prometedores debido a sus propiedades únicas, estructura plana bidimensional, gran superficie, estabilidad química y mecánica, excelente conductividad, resistencia mecánica y buena biocompatibilidad. Este tipo de propiedades conducen a aplicaciones prometedoras para el diseño y la fabricación de sistemas avanzados de suministro de medicamentos y la entrega de una amplia gama de productos terapéuticos. Con esto se han desarrollado diversos tipos de nuevos biomateriales usados en biosensores, nanoportadores para el suministro de fármacos y sondas para imágenes celulares y biológicas[43]. Su estructura heterocíclica, que puede verse conceptualmente como una macromolécula aromática plana, ofrece una excelente capacidad para inmovilizar una gran cantidad de sustancias, incluidos metales, medicamentos, biomoléculas y sondas y células fluorescentes. También sus propiedades lo hace un material investigado, cuando se utiliza con otro tipo de nanopartículas, donde se da el caso de los recubrimientos superficiales con grafeno o sus derivados donde se dan enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals, interacciones  $\pi - \pi$  o interacciones electrostáticas para mejorar la biocompatibilidad y prolongar el tiempo de circulación de estos biomateriales [44].

#### 1.4.2. Métodos de obtención del grafeno.

En la actualidad se cuenta con distintos procesos para la producción, donde dependiendo del método a usar, el grafeno y sus derivados presentan diferencias tanto en composición, como en tamaño y número de capas. Otra parte importante de la síntesis es cuánto se puede producir simultáneamente y qué tan complejo es el proceso. Los métodos de obtención de grafeno pueden dividirse en dos grupos principales: *Bottom-up* y el *Top-down* [39].

- *Métodos Bottom-up*: consisten en la obtención de grafeno a partir de entes menores, como moléculas. Dentro de estos métodos está el crecimiento epitaxial (CVD sobre sustratos metálicos y cerámicos, la descomposición térmica de SiC), donde la técnica de CVD es la más adecuada para la obtención a gran escala de películas de grafeno mono o bicapa de elevada pureza [45]. Este método consiste, en la descomposición a alta temperatura, superior a 1000 °C, de hidrocarburos sobre un sustrato metálico, los más usados son el cobre y el níquel, donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno y por último la síntesis química (orgánica), donde se parte del uso de moléculas aromáticas policíclicas que se van uniendo de forma controlada formando el grafeno. Se usan pequeñas moléculas de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) mayores y, finalmente,



grafenos de pequeño tamaño, que actúen como monómeros en polimerizaciones bidimensionales [46].

- **Métodos Top-down:** consisten en la obtención de grafeno a partir de un ente que lo contenga, como por ejemplo grafito. Dentro de estos métodos está la exfoliación micromecánica de grafito, donde las capas de grafeno que componen el grafito están unidas por fuerzas de van der Waals débiles ( $2 \text{ eV/nm}^2$ ), de modo que este material puede ser exfoliado con la fuerza que permite ejercer una simple cinta adhesiva; la exfoliación de grafito en fase líquida que consiste en exfoliar grafito mediante el uso de sonicación en líquidos, tales como disolventes orgánicos o disoluciones acuosas, obteniendo suspensiones estables con monocapa y multicapas de grafeno; por otra parte se tiene a la exfoliación química de materiales grafiticos, basados en la intercalación entre las capas, posterior oxidación (no siempre) y finalmente su exfoliación [47–50].

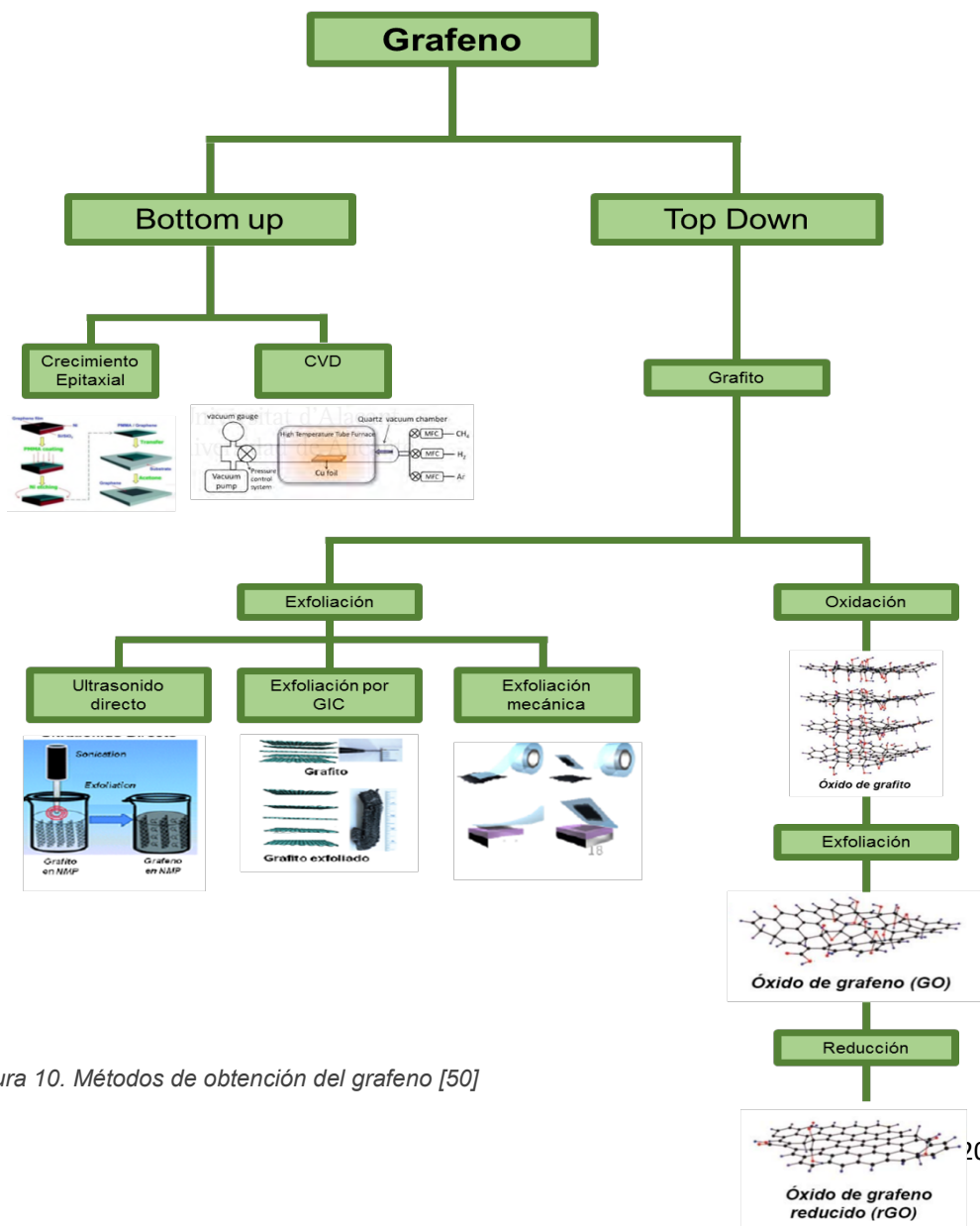


Figura 10. Métodos de obtención del grafeno [50]



#### 1.4.3. Óxido de grafeno

El óxido de grafito fue sintetizado hace aproximadamente 150 años por los químicos Schafhaeuti y Brodie mediante un método que fue mejorado un siglo más tarde por Hummers y Offeman, donde realizaron un tratamiento de oxidación al grafito con ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio para obtener óxido de grafito, donde consiguieron un material que posee una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafeno, altamente hidrófilas. Los grupos funcionales oxigenados y las moléculas de agua adsorbidas incrementan la distancia entre láminas (6-12 Å, dependiendo de la humedad), con lo que la energía de interacción entre capas disminuye y el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable en medio acuoso, aunque algunos disolventes orgánicos polares también han demostrado ser efectivos. Se consiguen así suspensiones coloidales de monocapas de óxido de grafeno (OG), estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por la carga negativa que adquiere la dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan [51].

El óxido de grafeno es muy similar químicamente, al óxido de grafito, pero cuenta con estructuras diferentes. El óxido de grafeno en lugar de tener estructura de capas apiladas como el óxido de grafito, monocapa o se apila pocas capas, obteniendo un material más exfoliado. La funcionalidad de la superficie (medio básico) debilita en gran medida las interacciones entre las capas, debido a su carácter hidrofílico y cargas aniónicas. El ultrasonido o la agitación magnética son las técnicas más comunes ser utilizados en la exfoliación del óxido de grafito a óxido de grafeno. El tratamiento con ultrasonido en agua o en medios orgánicos polares, a pesar de ser más rápida, tiene una desventaja, debido a que causa un considerable daño a las hojas del GO. Después del tratamiento con ultrasonido, en lugar de tener una hoja con un tamaño medio del orden de varios micrómetros por lado; las dimensiones se reducen a varios cientos de nanómetros por lado, por lo que la distribución de tamaños es más pequeña y el tamaño de hoja también. Sin tratamiento de ultrasonido se obtienen hojas desde 100 nm hasta 30-40  $\mu\text{m}$ , mientras que después del ultrasonido solo se obtienen hojas entre 100 y 500 nm [52]. La máxima capacidad de dispersión del GO en solución, es muy importante para el procesamiento y la mezcla con otros materiales, los cuales depende tanto del disolvente como del grado de funcionalización de la superficie y el tamaño de hoja entre otros factores [53].

#### 1.4.4. Reducción del óxido de grafeno

El proceso de reducción se encuentra entre las reacciones más importantes del GO debido a las similitudes que existen entre el OGr y el grafeno prístino. La reducción del GO se puede lograr principalmente por vía térmica o química, además de otros métodos menos utilizados.

##### 1.4.4.1. Reducción térmica

En las primeras etapas de investigación sobre el grafeno, se utilizaron calentamientos rápidos ( $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) generalmente para exfoliar el óxido de grafito y así obtener grafeno. El mecanismo de exfoliación es principalmente la expansión repentina de los gases de CO o CO<sub>2</sub> moviéndose entre los espacios de las capas de grafeno durante el calentamiento de óxido de grafito. El aumento de temperatura hace que el oxígeno que contiene los grupos funcionales unidos en el plano del carbono se descomponga en gases creando así, presión entre las capas apiladas. Las hojas exfoliadas pueden ser llamadas oxido de grafeno altamente reducido o grafeno

químicamente modificado. Un efecto notable de la exfoliación térmica es el daño estructural de las hojas de grafeno causados por la liberación de monóxido y dióxido de carbono [48]. Aproximadamente del 30% al 50% de la masa del óxido de grafito se pierde durante el proceso de exfoliación, dejando en las hojas defectos en toda la red.

#### 1.3.2.2. Reducción química.

La reducción del OG con agentes reductores químicos, puede realizarse a temperatura ambiente o con un calentamiento moderado.

El uso de hidrazina como reductor del óxido de grafeno se reportó por primera vez por Stankovich. Esta investigación fue un gran avance para la producción en masa de grafeno, por ello la hidrazina ha sido aceptada como un buen reductor para reducir el OG. La reducción por hidrazina y sus derivados, como el hidrato de hidrazina y dimetilhidrazina, se puede lograr mediante la adición del reactivo líquido a una dispersión acuosa de OG, lo que resulta en hojas de OGr agregados debido al aumento de su hidrofobicidad. Después que se seca, se obtiene un polvo negro.

Existen otro tipo de reductores como el hidruro de sodio, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y el hidruro de litio y aluminio, los cuales son fuertes agentes reductores en la química orgánica. Sin embargo, estos reductores tienen alta reactividad con el agua, que es el disolvente principal para la exfoliación y dispersión del OG y pueden producir hidrogeno al calentar o almacenamiento en condiciones de humedad ambiental. La reducción del OG en agua con  $\text{NaBH}_4$ , al inicio suele ser rápida, pero con el tiempo empieza a desprender cationes de  $\text{Na}^+$  lo cual va elevando su valor de pH y por consecuencia se hace lenta. Sin embargo, las dispersiones de OG normalmente tienen suficiente fuerza ácida como para que su reducción sea rápida. El  $\text{NaBH}_4$  resultó ser tan eficaz como la hidrazina en la reducción del OG, siempre y cuando la reducción se lleve a cabo en medio ácido, mientras que si se lleva a cabo en medio alcalino la reducción no es tan buena [54].

El ácido ascórbico (Vitamina C: VC) es un reductor químico reportado para la reducción del OG, el cual es considerado como un sustituto ideal de la hidrazina. el cual no es tóxico en contraste con la hidrazina y tiene una mayor estabilidad química con el agua que el  $\text{NaBH}_4$  [55].

Después de la reducción del GO, las hojas tienden a formar agregados irreversibles debido a una fuerte interacción entre las mismas hojas, además sufre un cambio en su microestructura y en sus propiedades tanto físicas como químicas.

### **1.5 Compósitos**

Como ya se sabe, el grafeno es un material que puede servir en casi todos los campos de la vida humana a muy bajo costo con altos resultados. Las propiedades multifuncionales del grafeno lo han convertido en un tema de investigación muy interesante entre los investigadores, desde su descubrimiento en la última década del siglo pasado, los científicos continúan divulgando las increíbles propiedades del grafeno día a día.

Los recubrimientos superficiales con grafeno y sus derivados implican enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals, reacciones  $\pi - \pi$  o interacciones electrostáticas para mejorar la biocompatibilidad y prolongar el tiempo de circulación de estos

biomateriales basados en grafeno y sus derivados como el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

Recientemente, la incorporación de nanopartículas superparamagnéticas con nanopartículas OG u OGr para preparar nanocompuestos magnéticos ha despertado un interés considerable. Dichos compósitos están ganando terreno en aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad favorable y buena estabilidad coloidal. A pesar de los esfuerzos realizados para preparar varios nanocompuestos magnéticos basados en derivados del grafeno aún quedan varios desafíos que deben abordarse, por ejemplo, los métodos de síntesis para las nanopartículas superparamagnéticas, como la coprecipitación, la síntesis de solvothermal y la descomposición térmica, conducen a nanopartículas magnéticas polidispersas de baja calidad y la integración covalente de las nanopartículas magnéticas en las nanopartículas OG u OGr requeriría una superficie funcionalizada bien establecida de las nanopartículas.

Además, hasta el momento no ha tenido un control deseable sobre los nanocompuestos basados en derivados del grafeno en términos de tamaño de partícula, distribución de tamaño y la cantidad de carga de las nanopartículas magnéticas. Todos estos desafíos deben superarse para permitir que los nanocompuestos obtenidos sean útiles en aplicaciones biomédicas.

En esta tesis, se utilizaron la síntesis de combustión para las nanopartículas magnéticas, el método de Hummers para el óxido de grafeno reducido y el método sonoquímico para preparar los compósitos.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Antecedentes

En los últimos años el uso de materiales magnéticos ha logrado grandes avances en la biomedicina, con el fin de mejorar o crear nuevos compuestos para disminuir efectos secundarios o erradicar ciertas enfermedades [56].

Una aplicación valiosa dirigida al sitio en el campo de la nanomedicina es la administración dirigida de fármacos utilizando nanopartículas de óxido metálico magnético mediante la aplicación de un campo magnético externo en el tejido objetivo. La propiedad magnética de las ferritas permite controlar la orientación y ubicación de las partículas cambiando la dirección del campo magnético externo. El diseño y la investigación farmacéutica en el campo de la nanotecnología ofrecen soluciones novedosas para el diagnóstico y las terapias. Esta estructura indica propiedades multifuncionales únicas, tales como excelentes características magnéticas, área superficial específica alta, sitios activos de superficie, alta estabilidad química, forma y tamaño deseables y opciones de funcionalización.

En este sentido para la obtención de las propiedades magnéticas en las ferritas de MnZn con tierras raras, se cuenta con algunas investigaciones que afirman la obtención de una buena magnetización de saturación, que es una propiedad inicial que puede determinar si tendrá una posible aplicación biomédica [56].

Yadav y colaboradores en 2015 [57], utilizaron al samario como dopante en la ferrita MnZn. A partir de la estequiometría  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xFe_{2-x}O_4$  por el método de coprecipitación y utilizando concentraciones de  $x = 0; 0.1; 0.3$  y  $0.5$ , confirmaron la formación de la fase espinela. Las mediciones magnéticas, mostraron superparamagnetismo para  $x = 0.1$  y se obtuvo una magnetización de saturación (MS) de 23.95 emu/g y concluyeron que al aumentar la concentración de la tierra rara se obtienen partículas más grandes debido a la aglomeración.

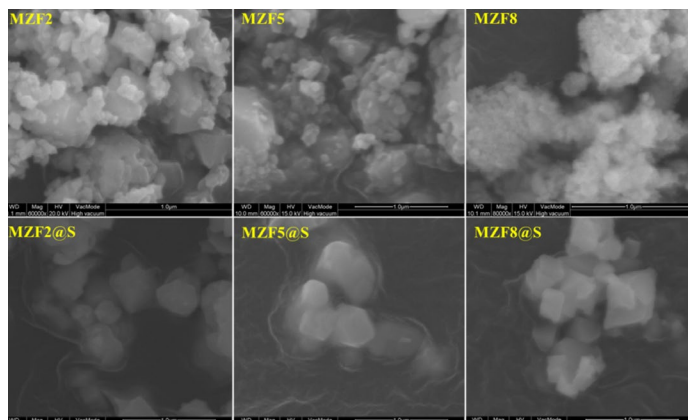


Figura 11. Imagen de FE-SEM de nanopartículas de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xFe_{2-x}O_4$  [57]

En el 2016, Bifa y colaboradores [58], mediante autocombustión de sol gel y utilizando la ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xGd_{0.02-x}Fe_{1.98}O_4$  donde  $x = 0, 0.005, 0.01, 0.014$  y  $0.02$ , se consiguieron las fases de la estructura cúbica tipo espinela con tamaños de cristalitos promedio  $2.2 \pm 0.9 \mu m$ . Mediante el análisis de propiedades magnéticas, los ciclos de histéresis para todas las muestras fueron estrechos, con bajos valores de coercitividad. La MS dependía fuertemente de la adición de gadolinio y samario, se alcanzó un máximo de  $47.99 \text{ emu/g}$  para  $x = 0.015$ , concluyendo así que puede tener una posible aplicación biomédica.

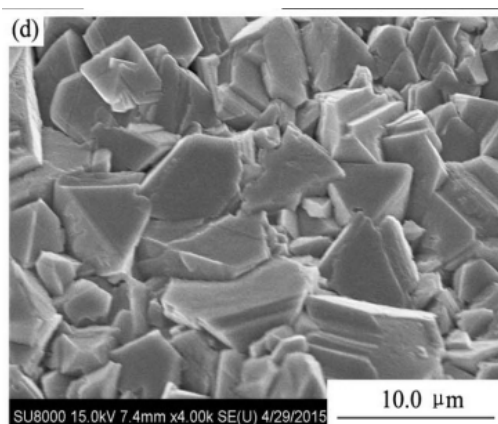


Figura 12. Imagen de FE-SEM de nanopartículas de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xGd_{0.02-x}Fe_{1.98}O_4$  [58]

Para el año 2017, se sintetizó por medio de combustión la ferrita,  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{2-x}Nd_xO_4$  ( $x = 0, 0.04, 0.06, 0.08$  y  $0.1$ ), por parte de Naik y colaboradores [59], se estudió la influencia del dopaje del catión  $Nd^{3+}$  sobre los parámetros estructurales, características morfológicas y propiedades magnéticas. La formación de la fase espinela se confirmó usando difracción de rayos X en polvo (DRX). Estos investigadores lograron la obtención de polvos ultrafinos por medio de la síntesis de combustión. Encontraron que el dopaje de iones  $Nd^{3+}$  modifica el equilibrio original de distribución de cationes. Esta reorganización cambia el momento magnético de los sitios octaédrico y tetraédrico, que favorecen la mejora de las propiedades magnéticas de las muestras, debido al acoplamiento con la tierra rara, dando mejores resultados de magnetización para  $x = 0.1$ , de aproximadamente  $65 \text{ emu/g}$ .

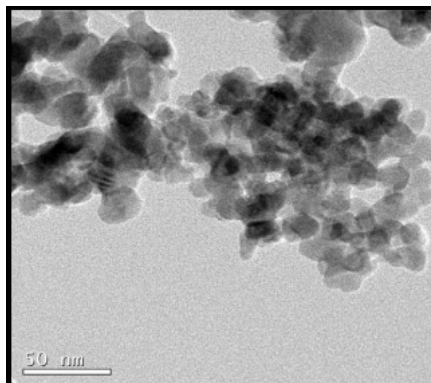


Figura 13. Imagen de SEM de nanopartículas de  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{2-x}Nd_{0.04}O_4$

Recientemente (2018), Rana y colaboradores [60], estudiaron las propiedades magnéticas de la ferrita  $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Sm}$ ) para aplicaciones en dispositivos electrónicos. La síntesis de estas ferritas se llevó a cabo por coprecipitación, y obtuvieron tamaños de partículas de aproximadamente 20 nm y midieron saturación de magnetización, 18.1 emu/g con gadolinio, con lantano 17.1 emu/g y 18.2 emu/g con samario.

También en este año (2018) Jadhav y colaboradores [61], llevaron a cabo estudios de citotoxicidad *in vitro* en células de cáncer de pulmón humano, de la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  donde se reveló que la tasa de dosis tolerable para NPM puede ser significativamente alto. En base a las caracterizaciones de las muestras se sugirió que la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , al realizar variaciones de concentración, pueden ser materiales con alto potencial para la aplicación de hipertermia magnética. Obtuvieron una magnetización aproximadamente de 66.9 emu/g a 2 K y una variante de tamaño de 80 a 190 nm, de la ferrita ya recubierta. La síntesis de esta ferrita se llevó a cabo por coprecipitación y ultrasonido y fueron recubiertas con almidón, para prevenir aglomeración y mejorar su biocompatibilidad,. A partir de los estudios de citotoxicidad, se constató que la ferrita sintetizada muestra aplicación biomédica. Estos estudios se llevaron a cabo por ensayos MTT, que se basa en la reducción metabólica del bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) realizada por la enzima mitocondrial succinato-deshidrogenasa en el compuesto coloreado de color azul (formazan), permitiendo determinar la funcionabilidad mitocondrial de las células tratadas. Este método ha sido muy utilizado para medir supervivencia y proliferación celular.

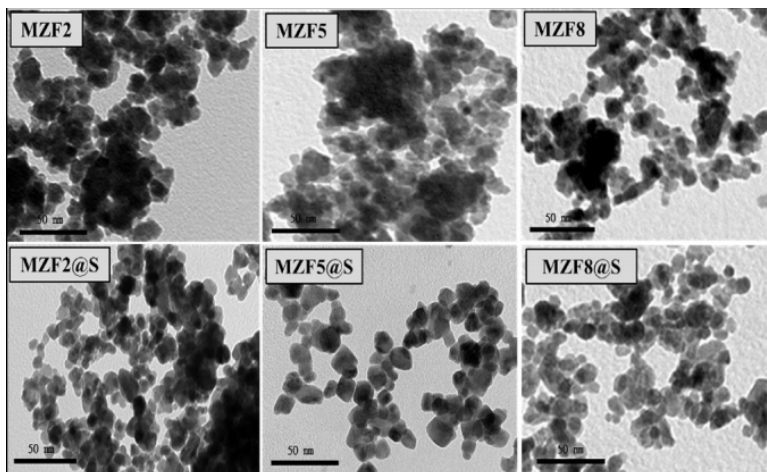


Figura 14. Imagen de SEM de nanopartículas de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [61]

Por otro lado, también se cuenta con investigaciones sobre compósitos de grafeno con nanopartículas de ferritas magnéticas para distintas aplicaciones, como el trabajo de Rani y colaboradores (2018) [62] que realizaron compósitos de OGr/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con potencial aplicación en sensores electroquímicos. La síntesis de la ferrita se llevó a cabo por el método solvotermal, el OGr, por Hummers modificado y el compósito de igual manera por método solvotermal.

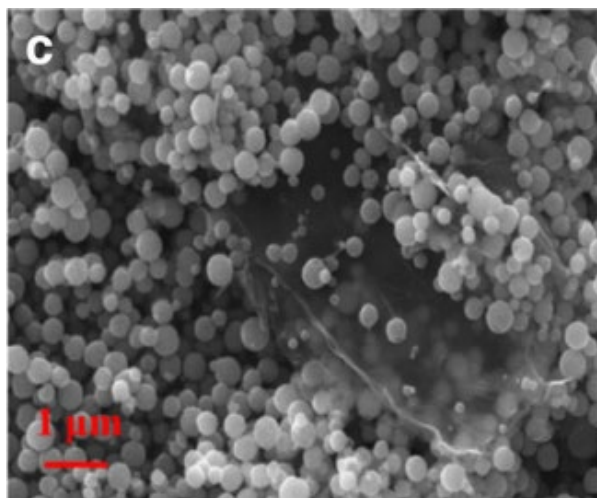


Figura 15. Imagen de SEM de OGr/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [62]

En 2017, Lingamdinne y colaboradores [63], realizaron nanocompósitos de óxido de grafeno reducido con ferritas de níquel para la adsorción de plomo y cromo. Llevaron a cabo la reducción por el método de Hummers modificado, y el acople de OGr/ Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por ultrasonido. Se encontró una magnetización de 31.6 emu/g.

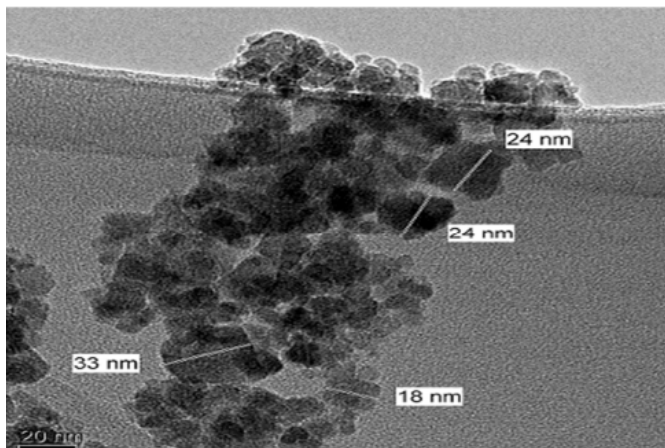


Figura 16. Imagen de TEM de OGr/ Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [63]

Saravanan y Sabari en 2017 [64], estudiaron la absorción no lineal y las propiedades de limitación óptica en la nanoestructura magnética de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , para ser aplicadas en optoelectrónica como terapia fototérmica. La síntesis utilizada fue hidrotermal en un solo paso.

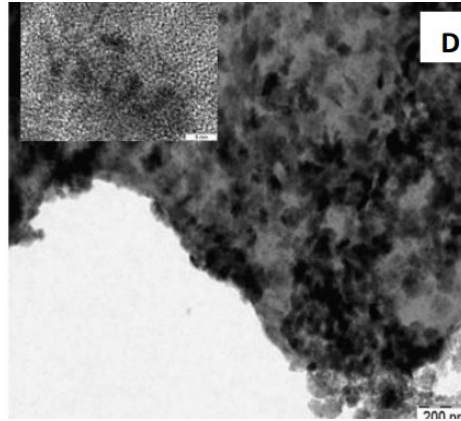


Figura 17. Imagen de TEM de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  [64]

En el año 2017 Warsi y colaboradores [65], sintetizaron óxido de grafeno por medio del método de Hummers modificado. Además de esto, con la técnica de coprecipitación prepararon la ferrita  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , con distintas concentraciones de Nd (0.01, 0.02, 0.04, 0.08 y 0.12). Esta ferrita fue acoplada al óxido de grafeno reducido por medio de síntesis por ultrasonido. La caracterización con DRX mostró la estructura cúbica de todas las composiciones, los resultados arrojados por DRX también se usaron para determinar la constante de red, tamaño del cristalito y porosidad. El análisis SEM confirmó las nanopartículas de ferrita dispersas entre las láminas de grafeno. El tamaño de los cristales de ferrita varió de 18 a 23 nm en cada una de las pruebas a distintas concentraciones. Las imágenes SEM mostraron una ligera aglomeración, que se debe a las interacciones partícula-partícula.

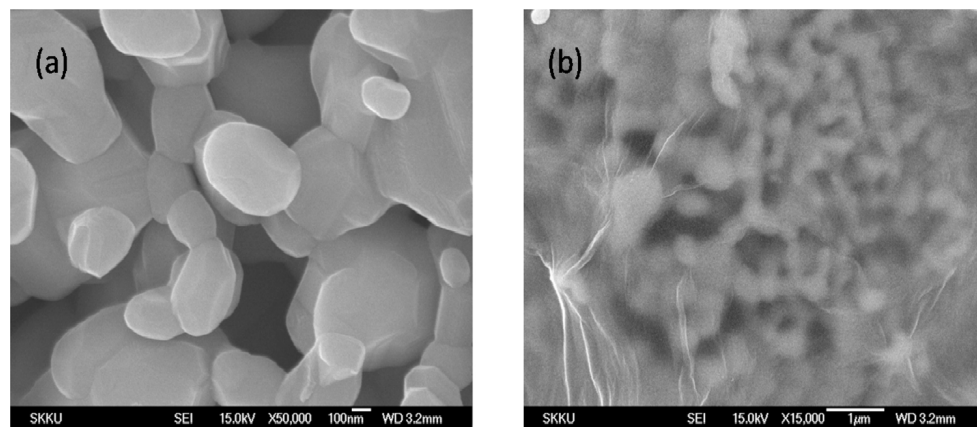


Figura 18. Imagen de TEM de  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  [65]



Dando seguimiento a la síntesis de nanoestructuras a base de compuestos de grafeno, recientemente (2018), Mallick y colaboradores [66], estudiaron las propiedades magnéticas de una ferrita níquel-zinc integradas al óxido de grafeno reducido, con potencial aplicación biomédica. La ferrita fue sintetizada por sol-gel, la reducción del óxido de grafeno fue efectuada por el método de Hummers modificado y finalmente la dispersión de ferrita en rGO se llevó a cabo por ultrasonido. Obtuvieron una magnetización de saturación de aproximadamente 20 emu/g. Por otro lado, Gupta y colaboradores [67], en este año realizaron un acople del rGO y la ferrita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para el suministro de medicamentos dirigidos y tratamiento de hipertermia a través del método de Hummers modificado y coprecipitación en un solo paso, con el cual se alcanzó una magnetización de saturación de 48.9 emu/g.

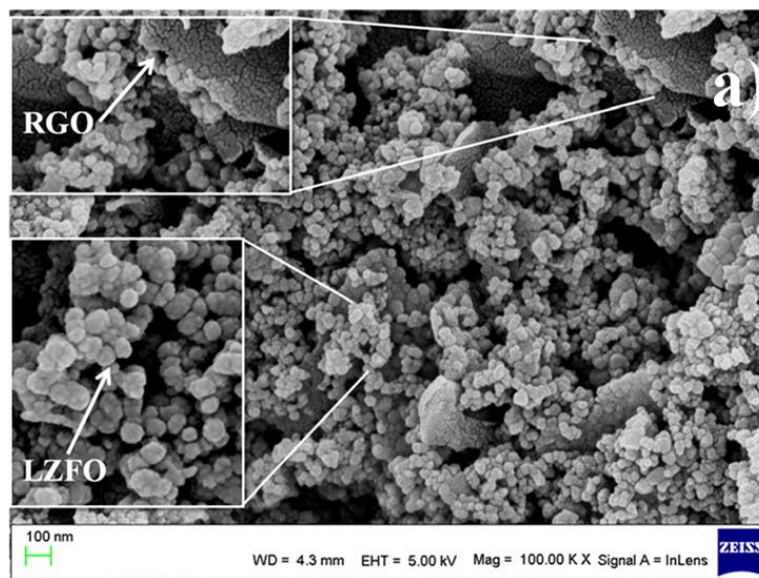


Figura 19. Imagen de SEM de OGr/ $\text{Li}_{0.31}\text{Zn}_{0.38}\text{Fe}_{2.31}\text{O}_4$  [66]

Realizando un análisis crítico de los antecedentes puede concluirse que las ferritas de Mn-Zn dopadas con tierras raras representa un alto potencial de aplicaciones, en uso biomédico. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita Mn-Zn están dominadas principalmente por la distribución y la interacción magnética entre los cationes en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B). La inclusión de iones de tierra rara con grandes radios, se ubicarán en los sitios octaédricos de la estructura tipo espinela, por ello la distribución de los cationes puede verse drásticamente influenciada por la sustitución de iones lantánidos. El dopaje de iones de tierra rara anula el equilibrio de distribución original, esta reordenación cambia el momento magnético de los sitios octaédricos y tetraédricos, favoreciendo la mejora de las propiedades magnéticas de las muestras debido al acoplamiento 3d-4f entre Mn, Fe y tierras raras. Tomando en cuenta la concentración de tierras raras, se sabe que solo con pequeñas cantidades se tiene un efecto significativo en las propiedades de la ferrita, sin embargo al aumentar la cantidad de tierra rara, se perderán propiedades magnéticas necesarias, por este motivo se decidió que la concentración para la tierra rara fuese de 0.1, además se cuenta con el antecedente de los estudios de Naik y colaboradores, donde afirman haber obtenido una magnetización de saturación de 65 emu/g con una concentración de Nd de 0.1, utilizando el método de combustión.

Otro aspecto importante para resaltar sobre la literatura consultada es la reducción del óxido del grafeno, la cual ya es ampliamente conocida con resultados favorables por el método de Hummers. Una vez obtenida la reducción del óxido de grafeno se puede iniciar con la síntesis de los compósitos de OGr con ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm). Hasta el momento no existe en la literatura investigaciones donde se utilicen los compósitos propuestos en esta investigación. En la literatura solo se cuenta con estudios usando OG o variantes de este con algunas ferritas para distintas aplicaciones, entre las destacan trabajos empleados en el área biomédica. La mayoría de las investigaciones que obtienen los compósitos OGr/ferrita, asistido por ultrasonido, obteniendo buenos resultados, por ello, se ha decidido usar este método de síntesis para realizar el compósito propuesto; además de ser un método de química verde, por tanto, se tendrá menos impacto ambiental.

Estas investigaciones realizadas indican que realmente es factible e interesante estudiar, sintetizar y caracterizar los compósitos que se proponen, para que en investigaciones posteriores se pretenda recubrir dichos compósitos y por consiguiente se puedan realizar estudios de citotoxicidad, para corroborar su aplicación en biomedicina.

## 2.2. Hipotesis

Los compósitos de óxido de grafeno reducido con ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{1.9}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) presentan comportamientos magnéticos que pueden ser utilizados en aplicaciones biomédicas.

## 2.3 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades magnéticas en compósitos de óxido de grafeno reducido (OGr) con las ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{1.9}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm).

## 2.4. Objetivos específicos

- Sintetizar mediante el método de combustión las ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{1.9}\text{O}_4$  (TR=La, Pr, Nd, Sm)
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las ferritas obtenidas con las técnicas de XRD, SEM y TEM
- Reducir químicamente el óxido de grafeno obtenido por el método de Hummers
- Caracterizar morfológica y estructuralmente el óxido de grafeno reducido con XRD, IR Raman y UV-VIS
- Síntesis por sonicación de los compósitos de óxido de grafeno reducido y  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{1.9}\text{O}_4$  (TR=La, Pr, Nd, Sm).
- Caracterizar los compósitos obtenidos estructural y morfológicamente con XRD, SEM, TEM
- Estudiar las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con las ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{1.9}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm).

### 3. Materiales y métodos

---

#### 3.1. Síntesis de la ferrita $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$

En la actualidad los principales retos respecto a la síntesis de materiales, con respecto a su composición, estructura y propiedades específicas para una aplicación en particular. La síntesis racional de materiales requiere del conocimiento de cristalografía, además de la termodinámica, el equilibrio de fases y la cinética de reacción. Las propiedades fisicoquímicas de varios materiales son determinadas por la elección del método de síntesis. En la actualidad existe un gran interés por desarrollar nuevos métodos de síntesis de óxidos metálicos con interés en propiedades ópticas eléctricas, mecánicas y magnéticas para aplicaciones tecnológicas. Usualmente este tipo de materiales son preparados por la ruta de estado sólido, ya sea que se utilicen métodos de obtención de materiales cerámicos o por precipitación a partir de una solución y su subsecuente descomposición térmica [68]. Este proceso involucra mezclas de óxidos, carbonatos, etc., seguidos de calentamientos y moliendas repetidas; sin embargo, hay una creciente demanda por rutas alternas de síntesis para este tipo de materiales con propiedades superiores comparadas con las obtenidas por métodos convencionales, ya que con estos se obtiene una inhomogeneidad de los productos obtenidos, incorporación de impurezas, etc [69].

En la actualidad se buscan métodos mecánico-térmicos para obtener un mejor control de estequiometría, estructura y pureza de fases de óxidos metálicos, por lo que los métodos de química suaves han ganado importancia para la preparación de óxidos, incluyendo óxidos monocristalinos como coprecipitación, sol-gel, intercambio iónico, hidrólisis (ácida y alcalina), lixiviación ácida entre otras, las cuales hacen uso de bajas temperaturas en comparación del método cerámico. Otros métodos contemporáneos son: el uso de precursores, reacciones de intercalación, métodos electroquímicos, procesos hidrotérmicos y la síntesis de propagación a altas temperaturas o síntesis de combustión, siendo esta bastante sencilla, rápida y económica [70–72].

Un proceso de combustión es una reacción redox exotérmica, donde se dan reacciones de oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente entre un oxidante y un combustible. Solo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción fija, pueden iniciar la combustión. Se puede iniciar la reacción, ya sea con el calor generado de manera interna; sin embargo, este también puede ser suministrado por una fuente externa. Una vez que la mezcla se enciende, ocurre una reacción química rápida que normalmente es autosostenida, es decir, el calor liberado es mayor que el calor requerido para la reacción y las reacciones que ocurren en el sistema se llevan a cabo a altas temperaturas [73, 74].

La reacción glicina-nitrato es una de las variantes más empleadas de la síntesis por combustión, el cual consiste en utilizar nitratos metálicos como precursores metálicos y glicina como agente reductor. La glicina es un aminoácido barato, el cual se conoce que actúa como un agente acomplejante, para gran número de iones metálicos [75–77].

Se prepararon las ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ ,  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ ,  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  y  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  usando el método de síntesis de combustión en teniendo como precursores las sales metálicas  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  que se pesarán en cantidades estequiométricas y la glicina utilizada como combustible. Todas las sales metálicas se disolvieron en agua destilada para obtener una solución y se sometió a cierta temperatura para obtener una reducción de volumen. Después se llevó a calentamiento convencional en una mufla hasta que se desencadenó la autocombustión. La temperatura en esta etapa posiblemente se acerque a un valor máximo de aproximadamente 650 a 700 °C, de acuerdo con lo descrito por Pranav y colaboradores. El método empleado es rápido, simple y rentable y proporciona una dispersión estrecha en la distribución del tamaño del grano.

$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$										
Relación	Urea	Glicina	Comb. 350 °C	Comb. 600 °C	Trat. 600 °C	Trat. 1000°C	Trat. 900 °C	Tiempo 2 h	Tiempo 6 h	Tiempo 1 h
1:0.8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1:1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1:1.2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabla 1 Pruebas de síntesis con la ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con distintas relaciones estequiométricas, tiempos y temperaturas de combustión y tratamiento térmico.

Variaciones estequiométricas (precursores: combustible)										
Relación	Urea	Glicina	Comb. 350 °C	Comb. 600 °C	Trat. 600 °C	Trat. 1000°C	Trat. 900 °C	Tiempo 2 h	Tiempo 6 h	Tiempo 1 h
1:0.75		*		*	*		*		*	
1:0.85		*		*	*		*		*	

Tabla 2 Variaciones estequiométricas de la ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  utilizando glicina como combustible

$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$										
Relación	Urea	Glicina	Comb. 350 °C	Comb. 600 °C	Trat. 600 °C	Trat. 1000°C	Trat. 900 °C	Tiempo 2 h	Tiempo 6 h	Tiempo 1 h
1:0.8		*		*	*					*

Tabla 3 Síntesis de ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con las condiciones necesarias para formación de estructura tipo espinela

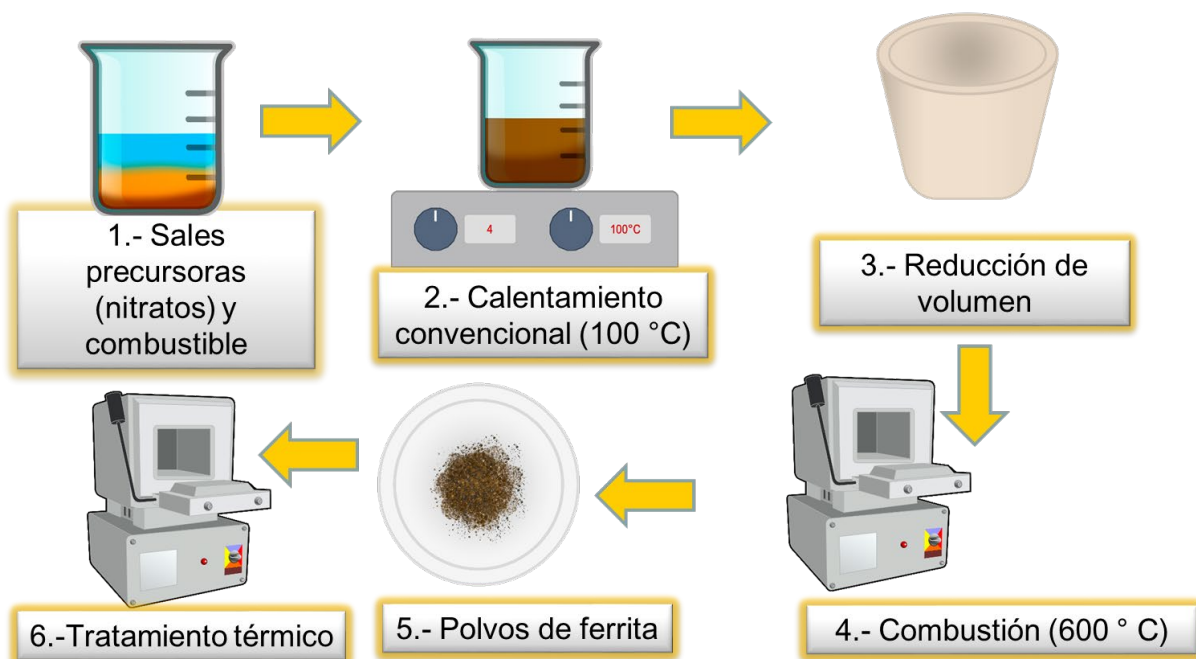


Figura 20. Síntesis por combustión de ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  ( $TR = La, Pr, Nd$  y  $Sm$ )

### 3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

El óxido de grafito fue preparado por primera vez en 1859 por Brodie. En la formación de este derivado de grafito es sometido a reacción con agentes oxidantes fuertes como clorato de potasio en medio ácido (sulfúrico, nítrico). Modificaciones adicionales se llevaron a cabo a este método por Hummers y Offeman en 1957 quienes disminuyeron el tiempo de obtención llevando a cabo experimentos de manera segura [78]. Tras el proceso oxidativo se obtiene un material que posee estructura laminar semejante al grafito, sin embargo los planos basales que constituyen dicha estructura son hojas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente adornadas de funcionalidades ricas en oxígeno. La presencia de grupos funcionales vuelve a las hojas altamente hidrofílicas y provoca que las interacciones van der Waals entre láminas se debiliten permitiendo la introducción de moléculas de agua en las intercapas [49, 79].

El aumento de entre la distancia entre láminas y su hidrofiliidad permite que el óxido de grafeno sea fácilmente exfoliado en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica. Las dispersiones coloidales así obtenidas están constituidas por hojas sencillas de óxido de grafeno estabilizadas por la repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren en dispersiones debido a la ionización de los grupos hidroxilos y carboxílicos localizados sobre los planos y en sus extremos [41, 48, 80].

Se llevó a cabo la reducción del óxido de grafeno por medio del método de Hummers. Se hizo una mezcla de polvo de grafito y nitrato de sodio, a la cual se le agregó ácido sulfúrico concentrado, manteniendo esta solución en un baño de hielo y se le adicionó poco a poco el permanganato de potasio. Se retiró del hielo la solución y se agitó, esta agitación dará como resultado una pasta espesa a la que se le agregará agua desionizada y se llevó de nuevo a agitación magnética para formarse una suspensión con un tono amarillo. Como siguiente paso, se hizo un lavado con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, durante 4 o 5 veces y un lavado con agua destilada, hasta que se alcance un pH neutro.

La mezcla obtenida (OG) se homogenizó mediante la técnica de ultrasonido, se añadió el ácido ascórbico y se mantuvo la mezcla en agitación con calentamiento hasta que se redujo, lo cual fue indicado por el color, que pasó de marrón a negro.

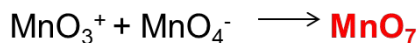
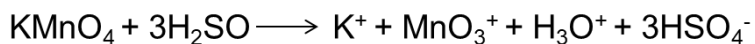


Figura 21. Proceso de síntesis para obtención del óxido de grafeno

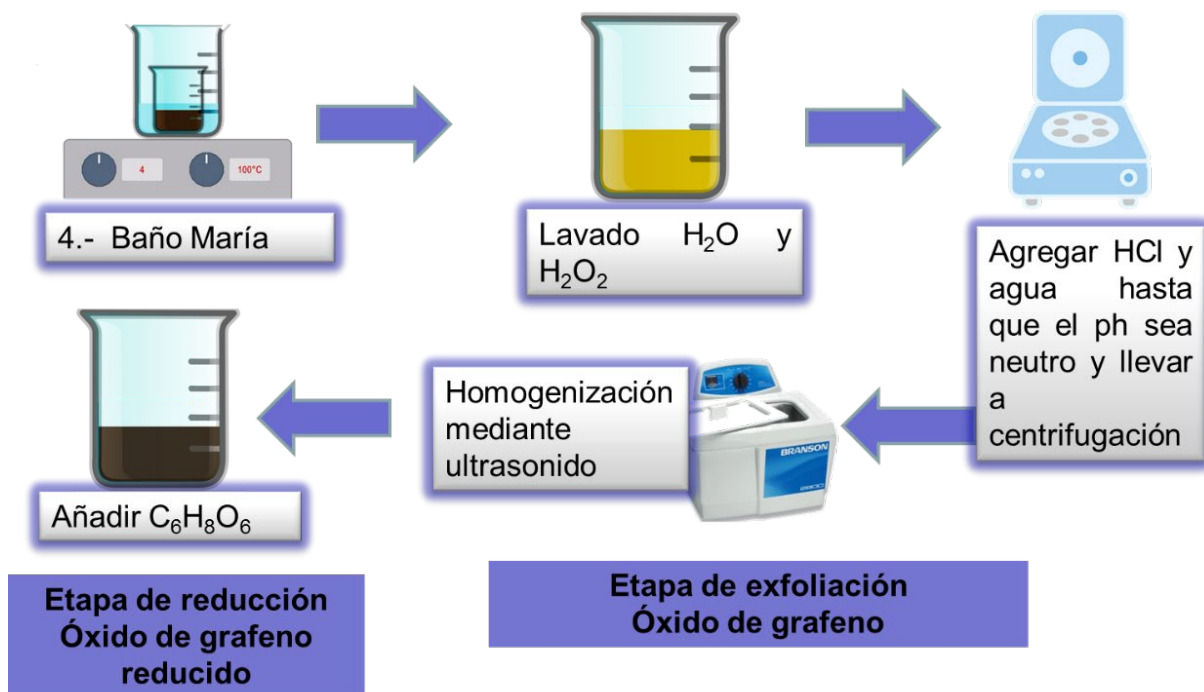


Figura 22 Proceso de síntesis para obtención del Óxido de Grafeno Reducido

### 3.3. Síntesis de compósitos OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ (TR= La, Pr, Nd y Sm)

Una vez obtenidas las ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ ,  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ ,  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  y  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  y óxido de grafeno reducido, se dispersaron en agua cada una de las muestras y se sometieron a ultrasonido, una vez que las partículas estén dispersas, se mezcló en un solo vaso de precipitados, cada ferrita sintetizada con OGr y de nuevo se aplicará síntesis por ultrasonido hasta que se homogeniza. Por último, se lleva a cabo un secado para obtener polvos de OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ , OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ , OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  y OGr/ $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$ . Se utilizó un sonicador al 40% de su potencia, donde su potencia máxima es de 500 w por un tiempo de 60 min, dispersando por separado las nanopartículas y óxido de grafeno reducido, seguido de la síntesis de los compósitos, donde se utilizó una relación 8:2 de ferrita y OGr, respectivamente.

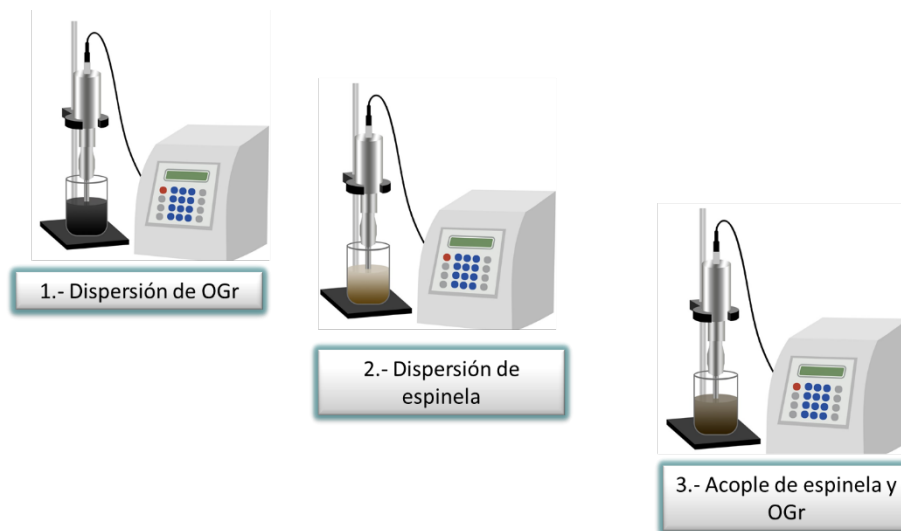


Figura 23. Proceso de síntesis por método sonoquímico para obtención de compósitos



### **3.4 caracterización de compuestos**

#### **3.4.1. Difracción de rayos X**

La estructura cristalina de las nanopartículas, el Óxido de Grafeno Reducido (OGr) y compósitos utilizando un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Cu 1.5418 Å), la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05 cada 0.5 s. (Laboratorio de Materiales II, FCQ).

#### **3.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)**

Se utilizó para proporcionar información sobre las propiedades vibracionales de las ferritas, las impurezas que se pudieran encontrar de compuestos orgánicos. Para el caso del OGr y compósito, identificó los grupos funcionales mediante las vibraciones de sus enlaces. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ).

#### **3.4.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)**

La técnica se usó con el propósito de determinar la capacidad de adsorción del OGr, esto se realiza mediante la medición de absorbancia en la longitud de onda máxima de adsorción de la muestra, los datos obtenidos se colocan en la ecuación de Beer-Lambert y se determina la concentración antes y después del proceso de adsorción, la diferencia entre estas concentraciones representa la capacidad de adsorción de los materiales. El equipo es un Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800 (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

#### **3.4.4. Espectroscopia Raman**

Se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman para las muestras de GO en papel, así como OGr y compósitos en polvo para poder observar las bandas G y D, propias de compuestos carbonosos, utilizando un microscopio confocal in via Raman con un láser de 514 nm, un objetivo de 50x, 1 mW.

#### **3.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Con el fin de obtener la morfología y el tamaño de las nanopartículas se realizó esta caracterización y estas fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (LACMIMAV, FCQ).

#### **3.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La composición química superficial de las nanopartículas y uno de los compósitos fueron tratados térmicamente se estudió a través de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se utilizó un equipo Thermo Scientific Escalab 250 Xi, operado con una presión de trabajo de  $10^{-10}$  mbar, y a condiciones de voltaje y poder de 14 kV y 350W, respectivamente. Se empleó una fuente de excitación AIK (1486.68 eV) como generadora de fotoelectrones.

#### **3.4.7. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)**

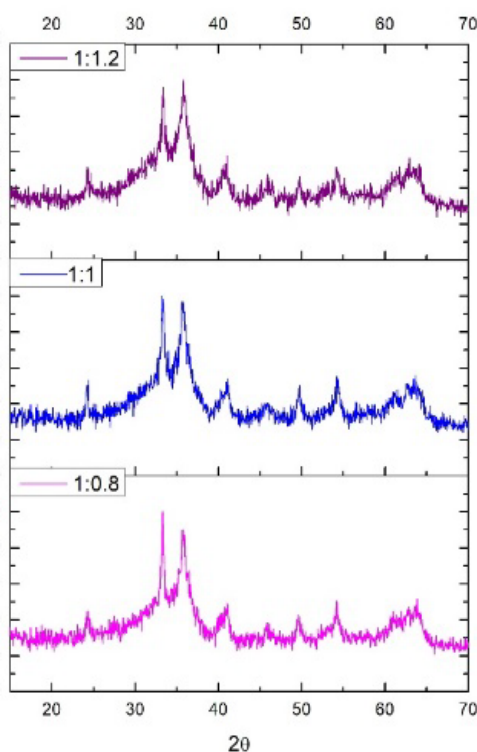
El comportamiento magnético de las ferritas tipo espinela y los compósitos OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) a temperatura ambiente (300 K), se determinó mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se utilizó un magnetómetro SQUID modo VSM (Quantum design PMMS), bajo un campo magnético de + 60, 000 Oe. Los valores de magnetización se reportan por gramo de material (emu/g).

## 4. Resultados y discusión

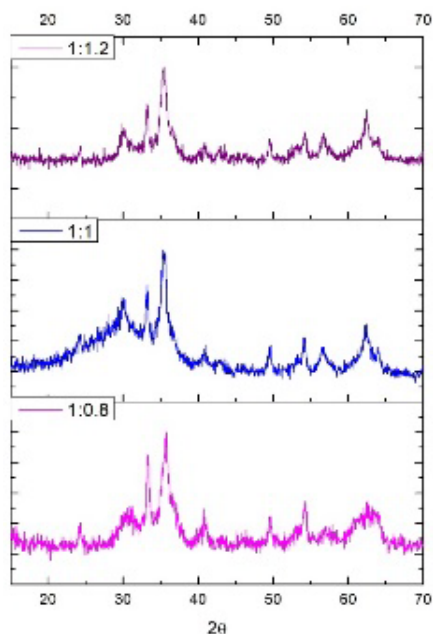
### 4.1. Caracterización estructural y morfológica de ferritas

La síntesis de las ferritas se llevó a cabo con el método de combustión, donde los precursores utilizados fueron nitratos y como se describió en el capítulo anterior, para llegar a la obtención de la estructura espinela de cada una de las ferritas, se realizó un diseño de experimentos, en el que se realizó experimentación moviendo distintos parámetros, como la el combustible, relación estequiométrica, nitratos-combustibles, temperatura y tiempo, tanto de la combustión como de tratamientos térmicos de cada respectiva ferrita

Como primer paso en el diseño experimental se realizaron las primeras tres pruebas utilizando el combustible propuesto en un principio que fue la urea, realizando la síntesis de la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$ , se utilizaron como precursores nitratos de cada uno de los metales correspondientes de la ferrita y un combustible, que fue urea, utilizando relaciones estequiométricas de 1:0.8, 1:1 y 1:1.2 de nitratos y combustible respectivamente en la cual la combustión se realizó a una temperatura a 350 °C. Los resultados de difracción de rayos X, se muestran en la *figura 24*, donde se observa que no se tiene la formación de la estructura tipo espinela en su mayoría, las señales de difracción solo coinciden con la fase hematita, porque se puede deducir que no se dio la conversión total de los precursores con el uso del combustible, que este caso fue la urea.



*Figura 24. Difractogramas de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$  con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 350 °C, con urea y sin tratamiento*



*Figura 25. Difractogramas de DRX de una muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 350 °C, con urea y con tratamiento a 600 °C, por 2 horas*

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 600°C (fig. 25) por 2 h para verificar si a los resultados obtenidos (solo de la combustión), no tuvieran fases secundarias y por tanto solo tener la formación de la estructura deseada. Como resultado de este tratamiento no se logró la obtención de la estructura tipo espinela, debido al uso de combustible utilizado. Los resultados ya presentados, dieron la pauta a cambiar de combustible por lo cual se decidió utilizar glicina realizando una combustión a 600 °C, donde aproximadamente la combustión se llevó a cabo en 2 min y como resultado se obtuvo el difractograma de rayos X, representado en la figura 26, donde muestra ya la formación de la estructura tipo espinela, pero con fases secundarias de perovskita de neodimio, por lo cual se hizo un posterior tratamiento térmico para observar si esta fase se eliminaba; este tratamiento se realizó a 1000 °C por 2 horas el cual no resultó ya que se formaron más fases secundarias (fig. 27), por tanto, se llegó a la conclusión de que la temperatura para poder eliminar las fases secundaria, debe ser menor a 1000 °C. Respecto al combustible, los siguientes experimentos se siguieron realizando con glicina, que actúa como un agente secuestrante para una este tipo de compuestos metálicos. La molécula de glicina tiene un grupo ácido carboxílico ubicado en un extremo de la cadena y un grupo amino en el otro, ambos grupos pueden participar en la formación de complejos de iones metálicos. Alcalina y cationes alcalinos de tierra son mejor complejados por el ácido carboxílico, mientras que muchos metales de transición son complejados con más eficacia a través del grupo amino. La alta solubilidad de los iones del metal en cuestión, así como la alta viscosidad relativa de la solución precursora, tiende a inhibir la precipitación de los compuestos heterogéneos. Los aminoácidos se convierten en anfótero cuando se tiene en un medio acuoso, presentando cargas positivas y negativas. Este carácter bipolar de la molécula de glicina

en solución puede actuar efectivamente como un agente secuestrante para iones metálicos de varios tamaños, que ayuda a evitar la precipitación selectiva y mantener homogeneidad composicional entre los constituyentes. Otra de las razones por la que ha funcionado la glicina como combustible es por la energía que esta libera y por tanto se mantiene suministrado a la matriz de reacción, con esta energía los iones logran el acomodo adecuado para la formación de la espinela.

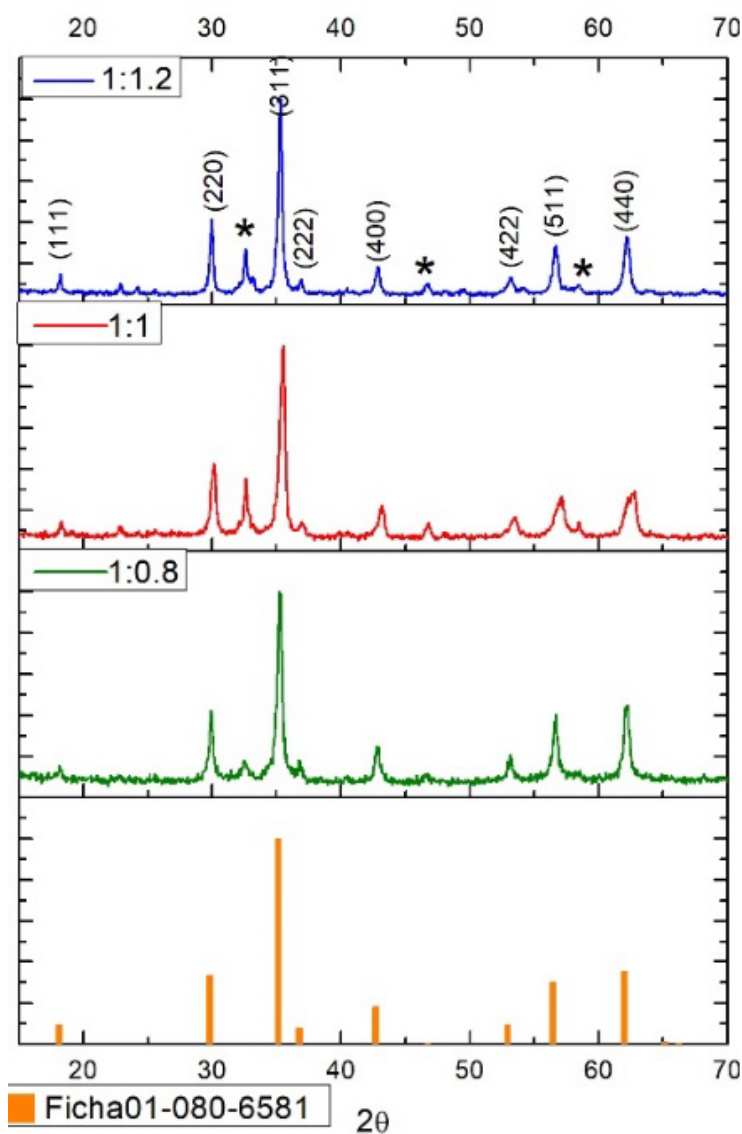


Figura 26. Difractogramas de DRX de una muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y sin tratamiento

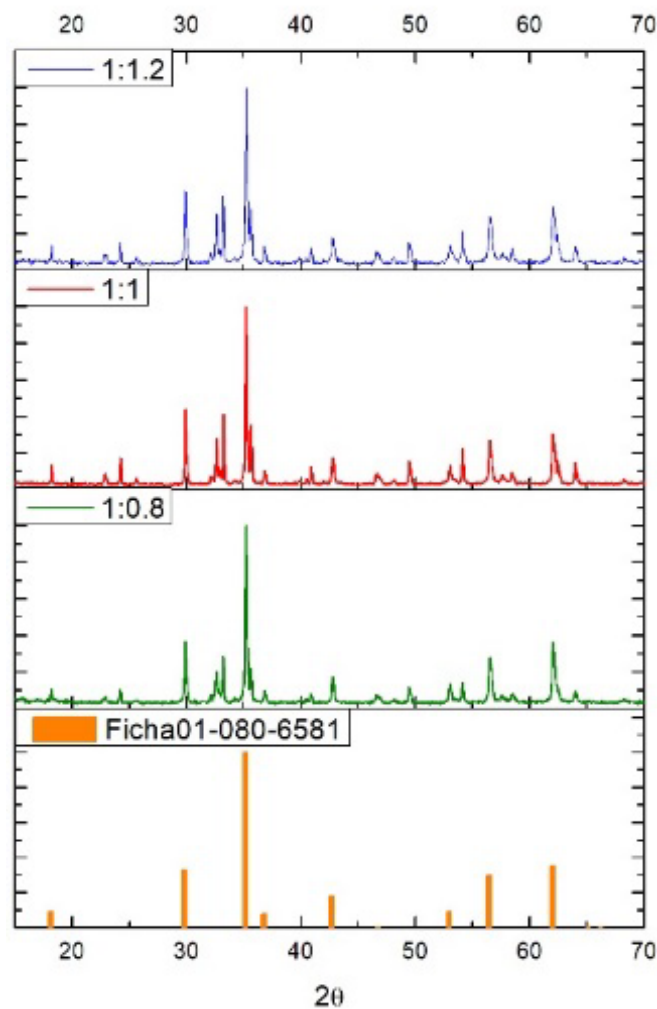


Figura 27. Difractogramas de DRX de una muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con diferentes relaciones estequiométricas obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y con tratamiento a 1000 °C, por 2 horas

Con respecto a la estequiometría se realizó una variación de la relación 1:0.8, que fue la relación en la que se obtuvieron mejores resultados, las variaciones que se realizaron fueron 1:0.85 y 1:0.75, nitratos-combustible, respectivamente, donde se realizó una reacción de combustión a 600 °C, aproximadamente 2 min. Estas relaciones estequiométricas se pueden apreciar en la *figura 28*. En este difractograma se distingue la formación de la estructura tipo espinela, pero de igual manera sigue teniendo una fase secundaria de perovskita y donde la relación 1:0.8 fue la mejor debido a que con esta relación se presenta una menor intensidad de la señal de difracción de la perovskita.

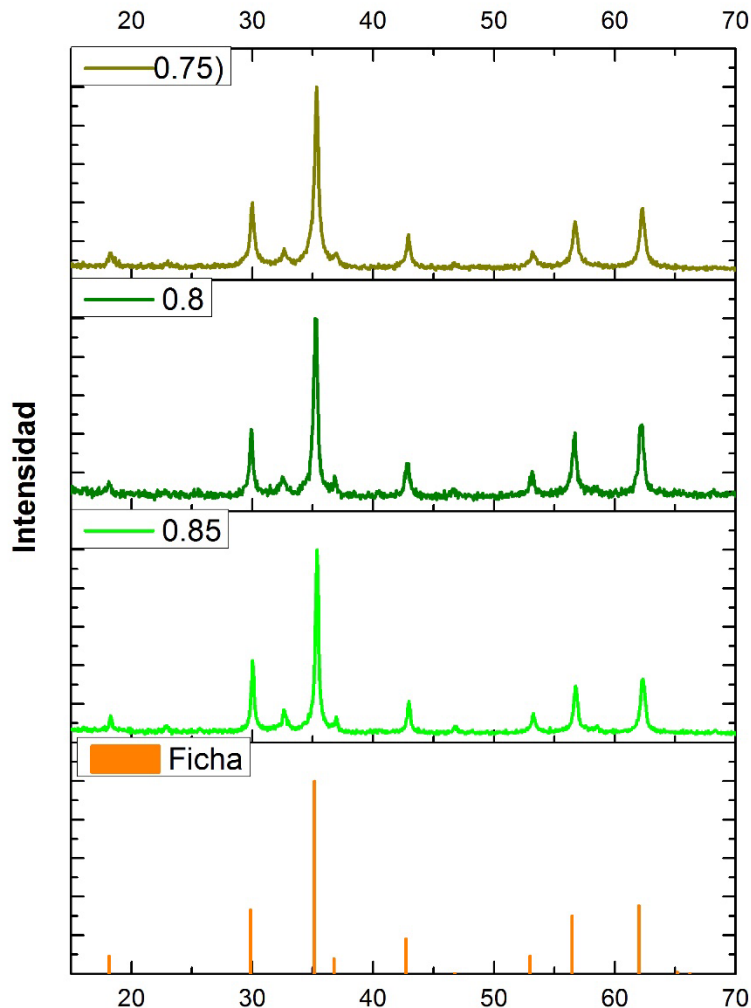


Figura 28. Difractogramas de DRX de una muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  con variaciones estequiométricas de 1:0.75, 1:0.8 y 1:0.85, obtenidas por síntesis de combustión a 600 °C, con glicina y sin tratamiento

#### 4.1.1. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$

Cuando se obtuvo la relación estequiométrica, temperatura y tiempo aproximado de la reacción de combustión, se efectuó un tratamiento térmico, que es el parámetro que faltaba probar, esto para eliminar fases secundarias en un determinado tiempo y temperatura de tratamiento térmico, por lo cual, para la ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  se sintetizó por el método de combustión utilizando una temperatura de 600 °C, con un tiempo de 60 s, pasando después por un triturado en mortero de ágata, durante 30 min para después, ya obtenido los polvos, pasar por un tratamiento térmico por una hora. Los resultados, que se pueden apreciar en la *figura 29*, muestran que el material cristaliza con estructura tipo espinela y ausencia de fases secundarias. Para este estudio, se comparó con la ficha 01-080-6581 de la base de datos, correspondiente a una ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ , en donde se puede observar un ligero desplazamiento de 0.4° (2θ) en comparación con la ficha, debido a la sustitución que se tiene de tierra rara,

que en este caso es Nd. Presentan máximos de difracción anchos debido al tamaño nanométrico de las partículas. Se estimó el tamaño medio de partícula mediante la fórmula Scherrer a partir del ancho de la reflexión (311) que aparece a  $35.5^\circ$  ( $2\theta$ ), el cual fue de 9.71 nm.

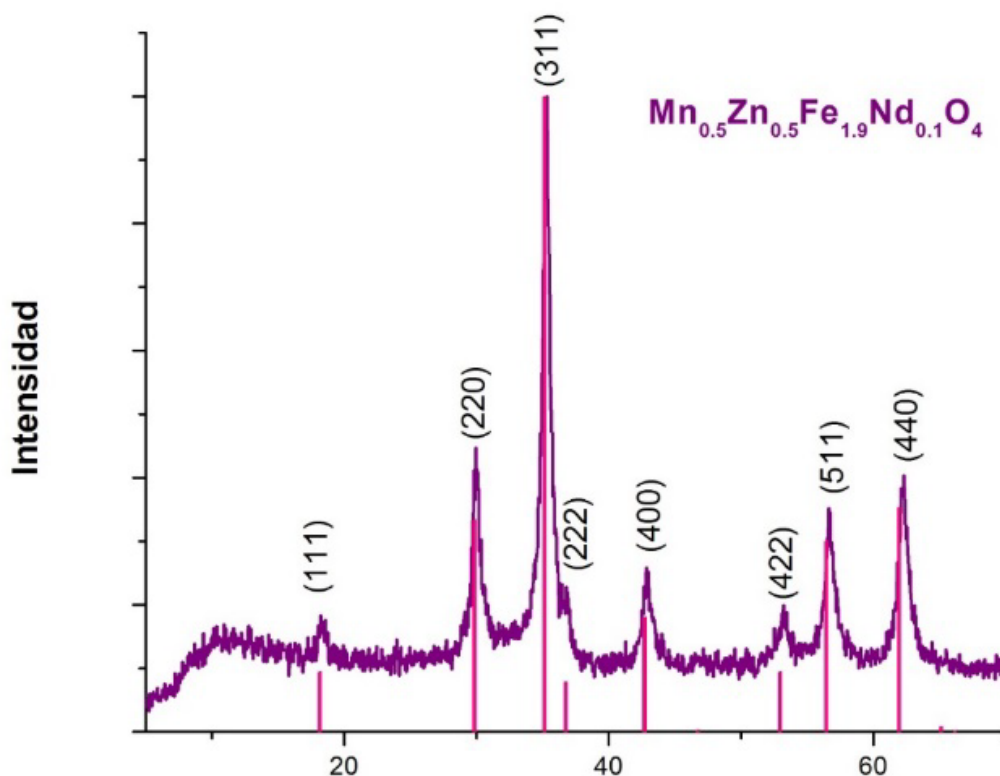


Figura 29. Difractograma de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por síntesis de combustión a  $600^\circ\text{C}$

Así mismo se obtuvo el FTIR, que se aprecia en la *figura 30*, se puede comprobar que cada uno de los compuestos orgánicos que se dan en la reacción de combustión se han convertido ya que al usarse la glicina se podrían dar algunos residuos orgánicos si no todo reaccionó como debía, posiblemente en un rango de  $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  se tenga la banda metal-oxígeno característica de las ferritas, corresponde a vibraciones de estiramiento intrínsecas del metal en el sitio tetraédrico.

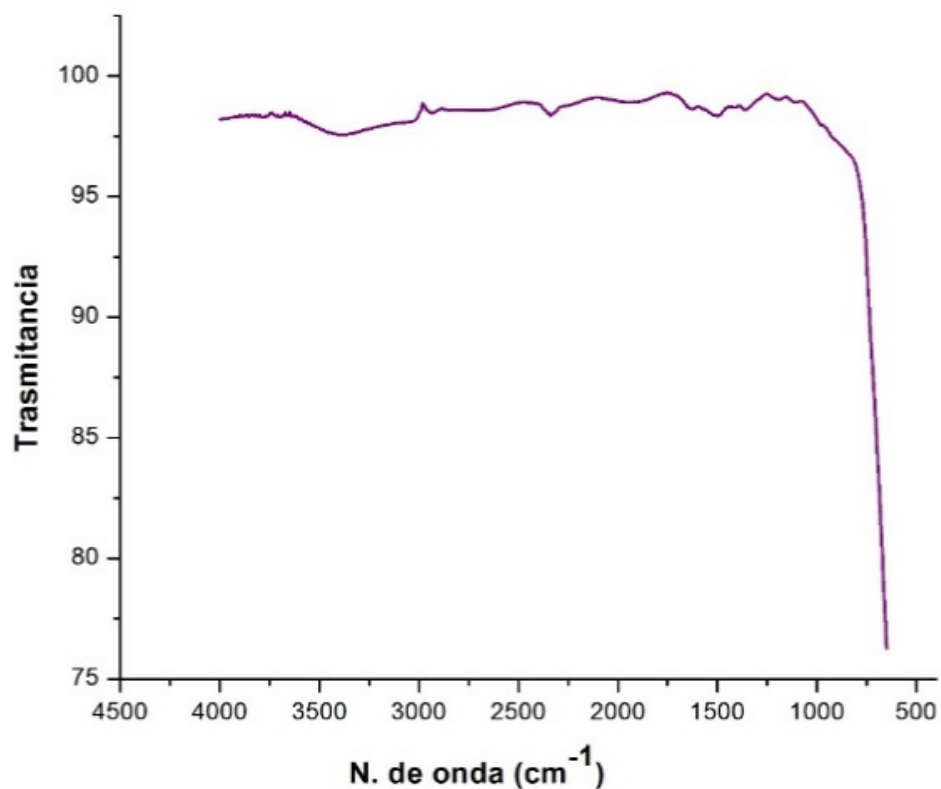


Figura 30. Espectro de FTIR de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  obtenida por combustion

Con las imágenes de SEM se puede observar un conglomerado constituido por nanopartículas (figura 31). Una de las principales razones de que se muestre de esta manera es a su naturaleza magnética, además de las temperaturas usadas en la combustión. Con estas micrografías se midieron las partículas que conforman el conglomerado y se determinó el tamaño promedio de partícula de 48 nm, donde las partículas mayores oscilan entre los 80 nm y las más pequeñas 29 nm (figura 32).



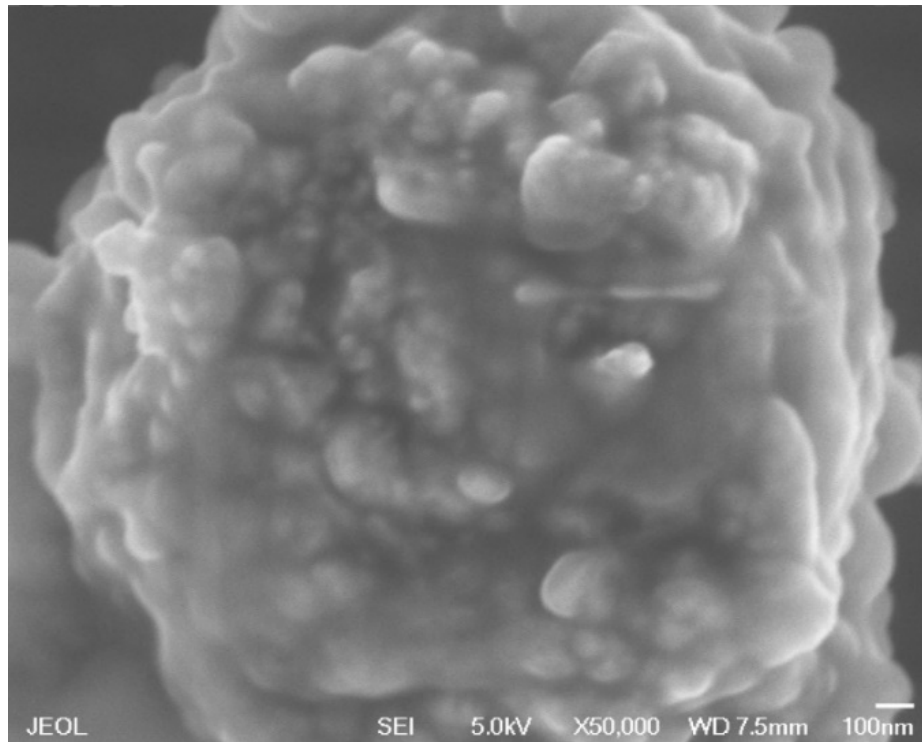


Figura 31. Imagen SEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  por síntesis de combustión utilizando glicina como combustible

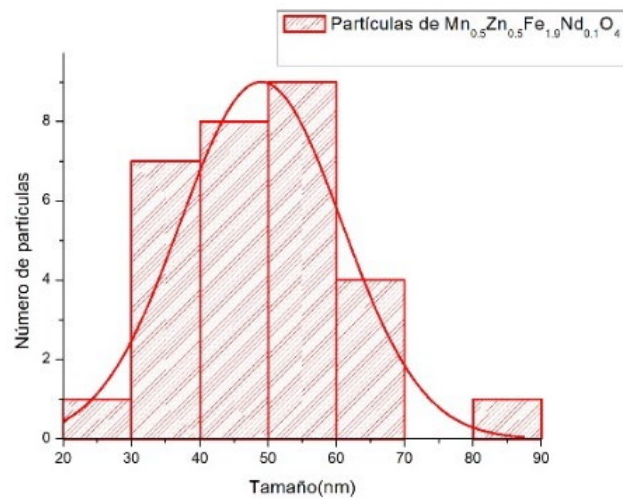
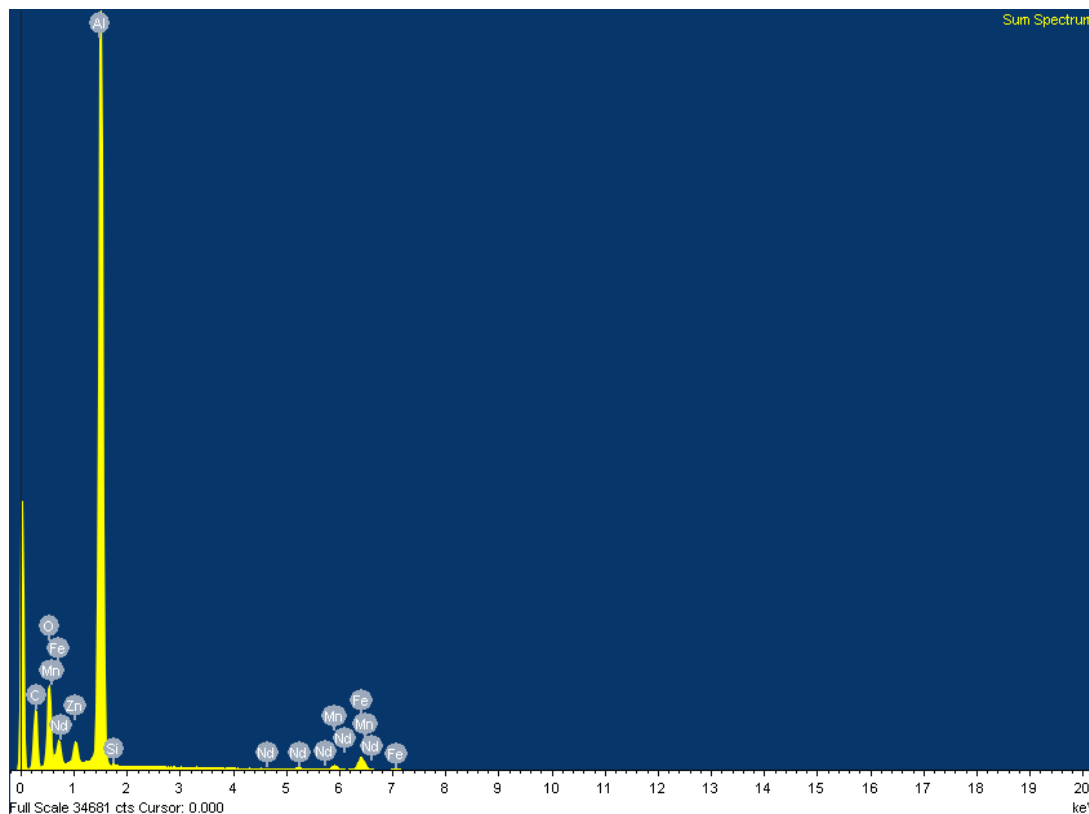


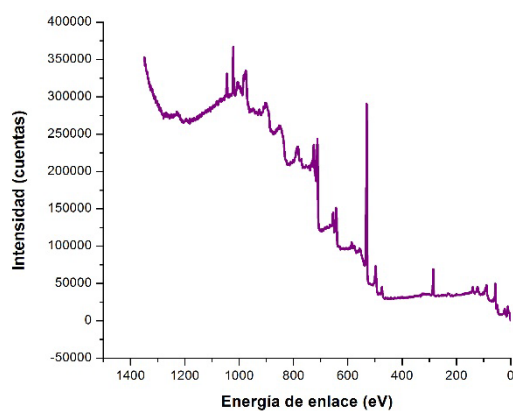
Figura 32. Distribución de tamaño de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  por síntesis de combustión utilizando glicina

También se realizó el estudio de espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X, el cual muestra la presencia de manganeso, zinc, hierro y neodimio (*figura 33*).

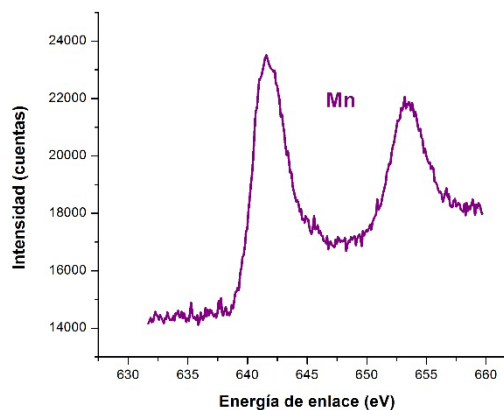


*Figura 33. Análisis elemental de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible*

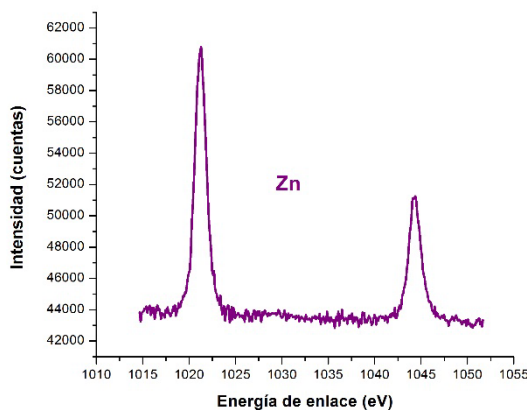
Con respecto a los análisis por XPS, técnica con la que se puede obtener la composición química superficial de los nanomateriales, en el primero se tiene la región del manganeso que se puede observar en la *figura 25*, el cual contiene dos picos donde el principal se encuentra 640.9 eV, aproximadamente, que se asigna Mn 2  $p_{3/2}$  lo cual se asocia a con el estado de oxidación  $Mn^{2+}$  y el pico que se encuentra a 654 correspondientes a Mn 2  $p_{1/2}$ , y estado de oxidación  $Mn^{+3}$  con lo que se puede deducir con los resultados obtenidos que el manganeso se encuentra preferentemente en estado de oxidación 2+, ubicado en los sitios tetraédricos de la estructura tipo espinela.



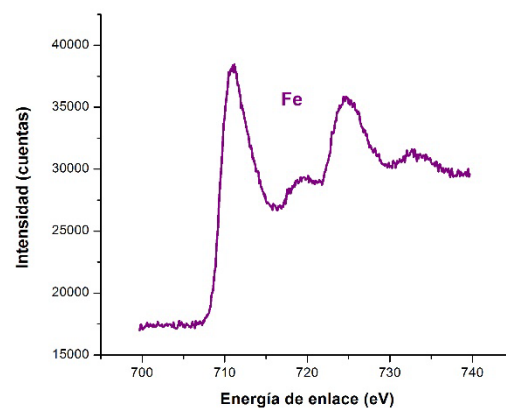
a)



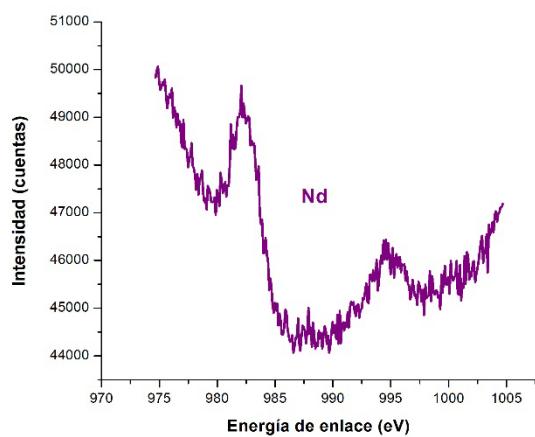
b)



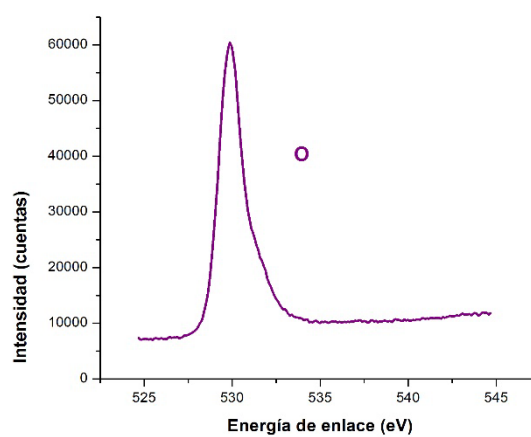
c)



d)



e)



f)

Figura 34. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Nd y f) O

Por otro lado los resultados de la región del zinc, es característico que su pico principal se encuentre a 1021 eV y uno más se encuentra a 1045 aproximadamente, correspondientes de a  $Zn2p_{3/2}$  y  $Zn2p_{1/2}$ , estos resultados indican que prevalece el estado de oxidación  $Zn^{+2}$ , por ello se intuye que realmente el zinc está ocupando el sitio tetraédrico de la estructura tipo espinela, con respecto al espectro donde se presenta la región del hierro, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía  $Fe\ 2p_{3/2}$  además de una señal satélite con forma de hombro, y un segundo pico de intensidad media que se identifica con el nivel  $Fe\ 2p_{1/2}$ , en conjunto con otra señal satélite. El pico  $Fe\ 2p_{3/2}$  se asocian al hierro con un estado de oxidación 3+ ( $Fe^{3+}$ ), acorde con el estado. Los iones metálicos en la estructura espinela, ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente pueden exhibir contribuciones debidas a ello. En este sentido, la señal  $Fe\ 2p_{3/2}$  con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones  $Fe^{3+}$  en los sitios octaédricos, mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones  $Fe^{3+}$  que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela. Pasando a la región de Neodimio que se encuentra a 983 eV, la señal pronuncia y su segundo pico ubicado en 995 eV, donde sus señales son  $Nd\ 3d_{5/2}$  y  $Nd\ 3d_{3/2}$ , respectivamente corresponde a la valencia 3+ de Neodimio, lo cual indica que verdaderamente el Nd está sustituyendo algunos cationes de hierro en sitios octaédricos de dicha estructura. Por último, se analizaron los resultados de XPS del oxígeno teniendo su pico característico en 530 eV con el nivel de energía O 1s. Su deconvolución da lugar a tres señales, atribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M, oxígeno enlazado al metal).

#### 4.1.2. Caracterización estructural y morfológica de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$

Los resultados de DRX revelan la presencia de una única fase cristalina en la composición sintetizada, cuyos máximos de difracción pueden ser indexados de acuerdo con la estructura tipo espinela de un ferrita de MnZn, donde la composición se sintetizó a 600 °C, por el método de combustión, una vez obtenido el material de una textura muy porosa, se tritura en mortero de ágata aproximadamente durante 30 min, seguido de un tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h, para así obtener la estructura deseada. Se encontró el tamaño del cristalito por medio de la ecuación de Scherrer, el cual resultó ser de 5.01 nm (*fig. 35*). Además, se tienen el espectro de FTIR que muestra la banda metal oxígeno de los sitios tetraédricos, donde están ubicados los cationes divalentes (*fig 36*). También se analizaron las imágenes SEM donde se encontraron conglomerados de nanopartículas magnéticas donde estas tienen un tamaño medio de 44 nm que varían de 17 hasta 115 nm (*fig. 37 y 38*).

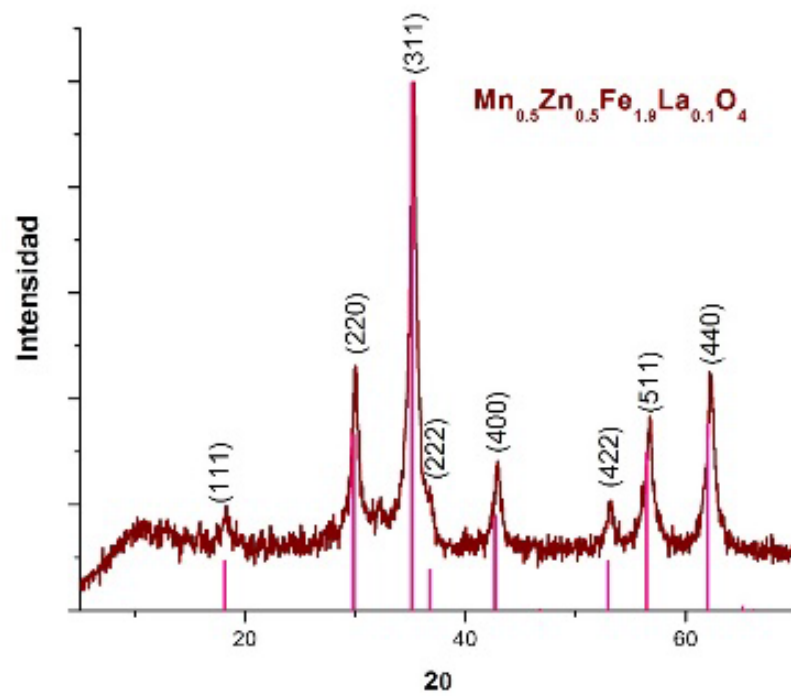


Figura 35. Difractograma de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por síntesis de combustión a 600 °C

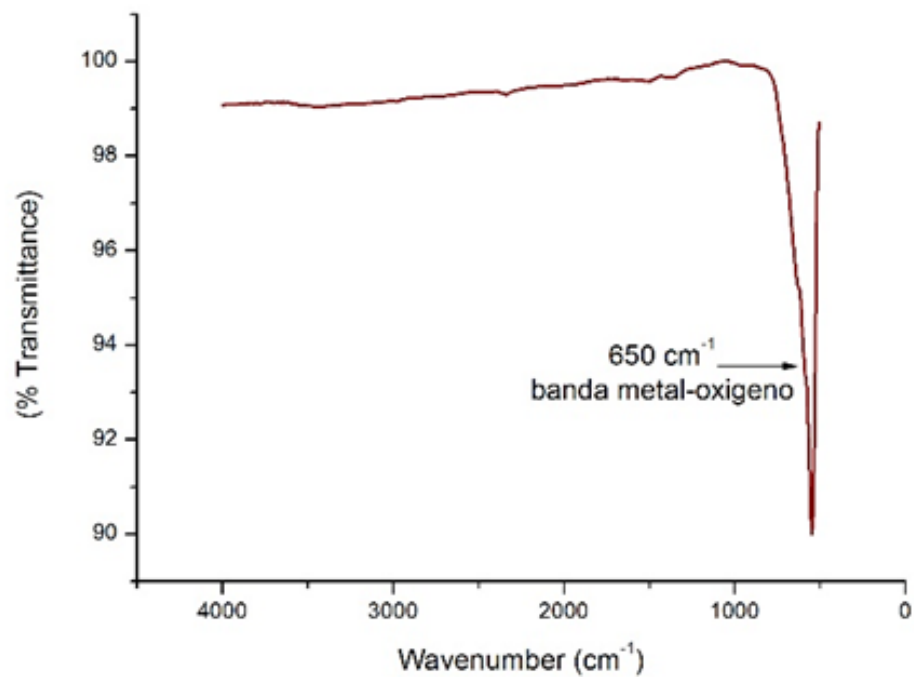


Figura 36. Espectro de FTIR de la muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por combustion

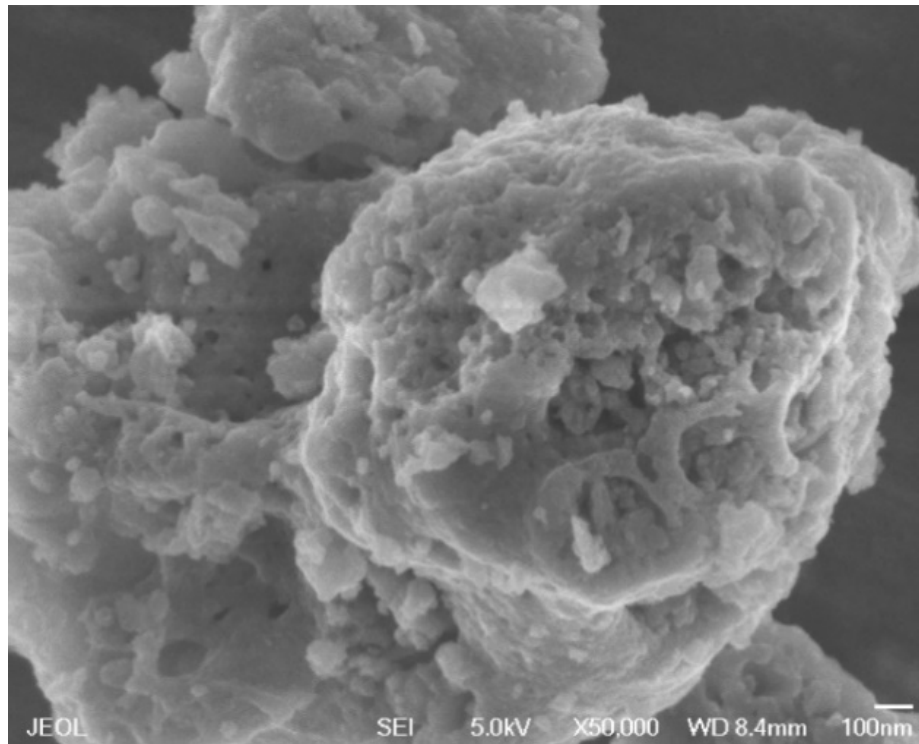


Figura 37. Imagen SEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$  por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible

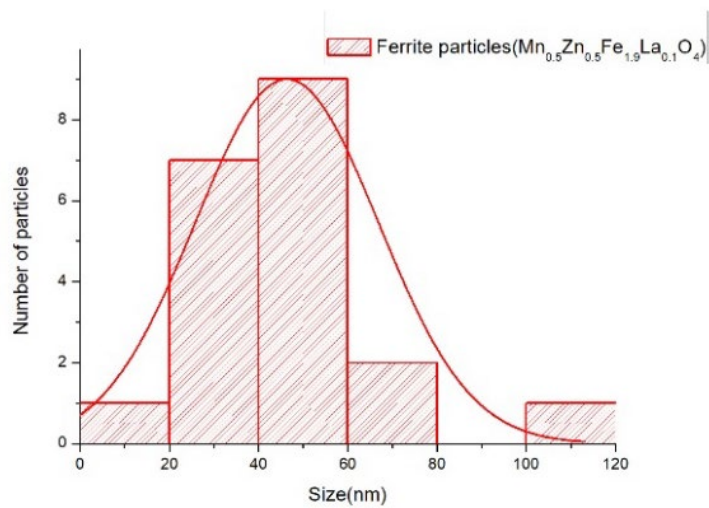
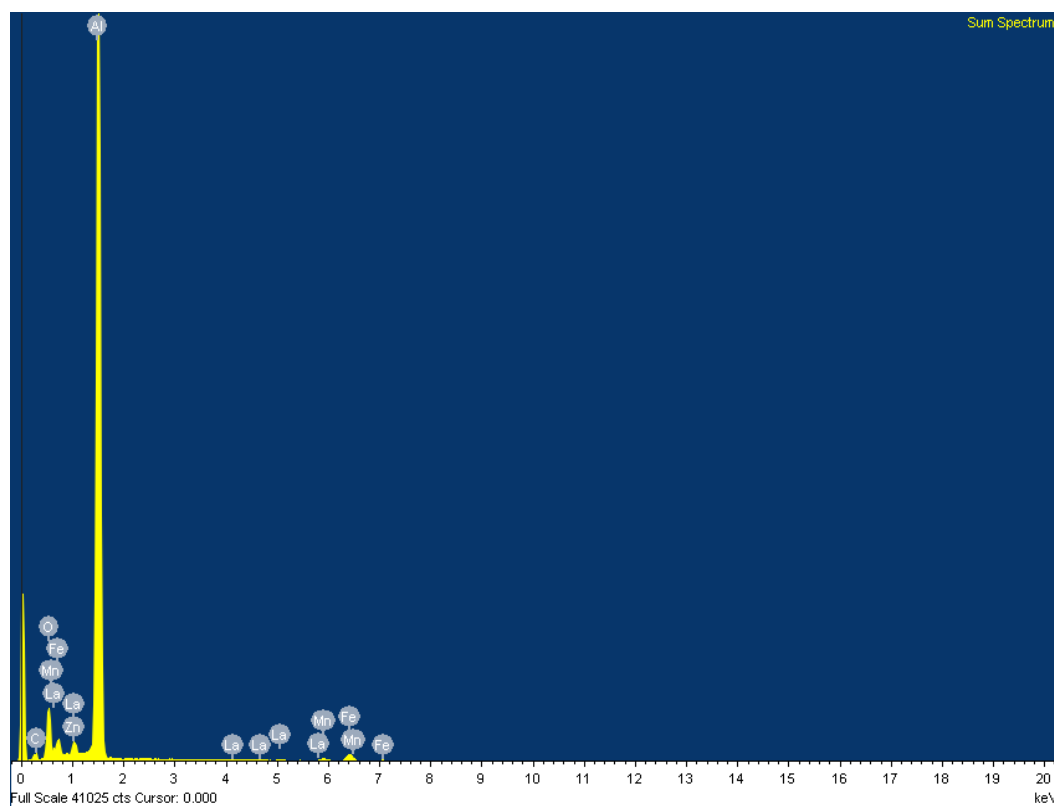


Figura 38. Distribución de tamaño de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$  por síntesis de combustion utilizando glicina

Por otra parte, se midió el espectro de energía dispersiva de rayos X por sus siglas en inglés (EDXS), el cual se encuentra indexado en la *figura 39*, donde se confirma la presencia de los elementos deseados en el material elaborado como se explicó anteriormente.



*Figura 39. Análisis elemental de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}La_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustión utilizando glicina como combustible*

Para el estudio de XPS se muestra con cada uno de los componentes de esta ferrita (*fig. 40*) ayudó para saber el número de oxidación con el que participó cada elemento que compone a dicha ferrita, en la región del manganeso se encuentran, dos picos, uno a 640.9 eV, que se asigna Mn 2p<sub>3/2</sub> lo cual se asocia a con el estado de oxidación Mn<sup>2+</sup> y el pico que se encuentra a 654 eV, correspondientes a Mn 2p<sub>1/2</sub>, y estado de oxidación Mn<sup>+3</sup> con lo que se puede deducir con los resultados obtenidos que el manganeso se encuentra preferentemente en estado de oxidación 2+, ubicado en los sitios tetraédricos. De acuerdo con lo obtenido en la región del zinc, se tiene el pico principal se encuentre a 1021 eV y uno más se encuentra a 1045 eV aproximadamente, correspondientes de a Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub>, estos resultados muestran que predomina el estado de oxidación Zn<sup>2+</sup>, por ello se intuye que realmente el zinc está ocupando el sitio tetraédrico de la estructura tipo espinela. Por otro lado, se tiene al Fe, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía Fe 2p<sub>3/2</sub> y un segundo pico, que se identifica con el nivel Fe 2p<sub>1/2</sub>, en conjunto con otra señal satélite. El pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se asocian al hierro con un estado de oxidación 3+ (Fe<sup>3+</sup>), acorde con el estado. Los iones metálicos en la estructura espinela ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente pueden exhibir contribuciones debidas a ello. En este sentido, la señal Fe 2p<sub>3/2</sub> con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones Fe<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos, mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones Fe<sup>3+</sup> que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela. Pasando a la región del lantano que se encuentra a se confirma a presencia de este en estado de oxidación 3+, debido a la presencia de picos en aproximadamente 832 eV que corresponde a La 3d<sub>5/2</sub>, a 837 eV para La 3d<sub>5/2</sub> y 850 eV para La 3d<sub>3/2</sub>. Por último, se analizaron los resultados de XPS del oxígeno teniendo su pico característico en en 530 eV con el nivel de energía O 1s. Su deconvolución da lugar a tres señales tribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M, oxígeno enlazado al metal).



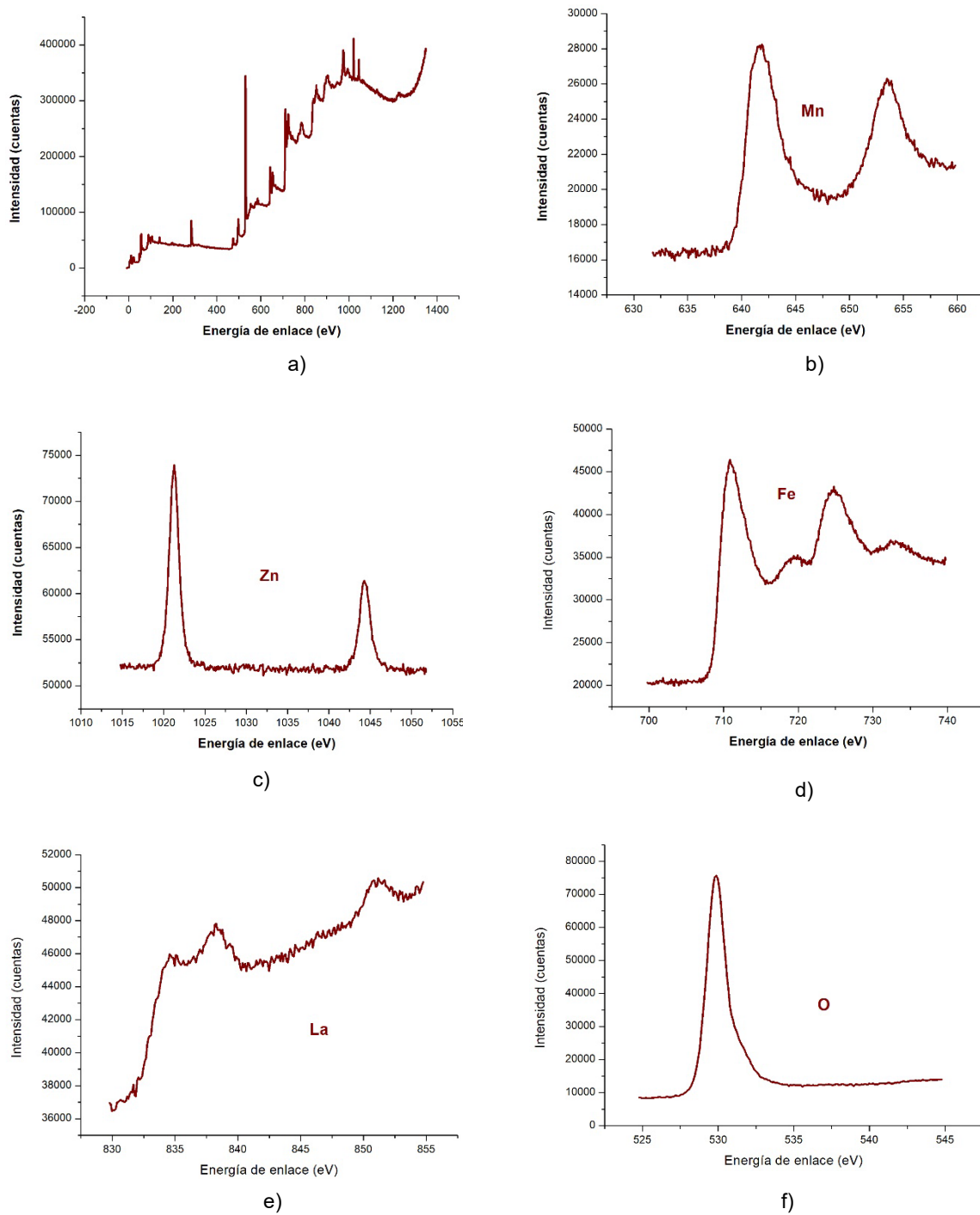


Figura 40. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) La y f) O

#### 4.1.3. Caracterización estructural y morfológica de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$

Se encontró la estructura espinela de la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$ , la cual se sintetizó con método de combustión 600 °C, seguido de una molienda de los polvos obtenidos por 30 min y después un tratamiento térmico por 1 h a 600 °C, pero a diferencia de la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$  está se retiró hasta que la temperatura disminuyó gradualmente y se obtuvo la espinela deseada con un tamaño de cristalito de 11.01 nm, obtenido con la ecuación de Scherrer. En el difractograma se puede apreciar la señal más intensa que se encuentra aproximadamente en 35° ángulo 2θ, señalado por los índices de Miller 3,1,1, el cual se ocupó para calcular el tamaño del cristal, con los rayos X se puede deducir también que realmente los cationes de Pr si está sustituyendo los cationes de hierro en la estructura tipo espinela, ya que existe un ligero desplazamiento de las señales de difracción en comparación con la ficha con la que se comparó (*figura 41*). El FTIR solo nos indica que se dio la conversión de cada uno de los precursores y además se observa una de las bandas características de la estructura tipo espinela de los sitios tetraédricos correspondientes al sitio donde se ubica el Mn, Zn y una parte de cationes de hierro (*figura 42*).

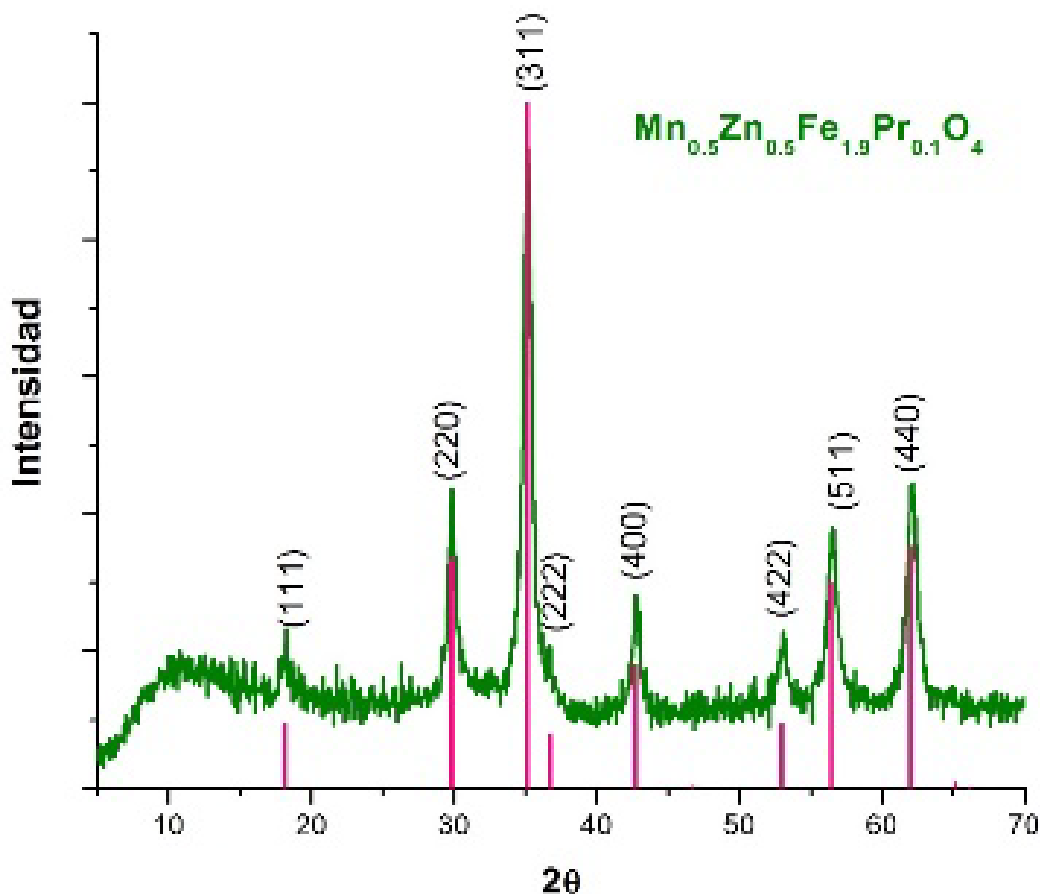


Figura 41. Difractograma de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por síntesis de combustión a 600 °C

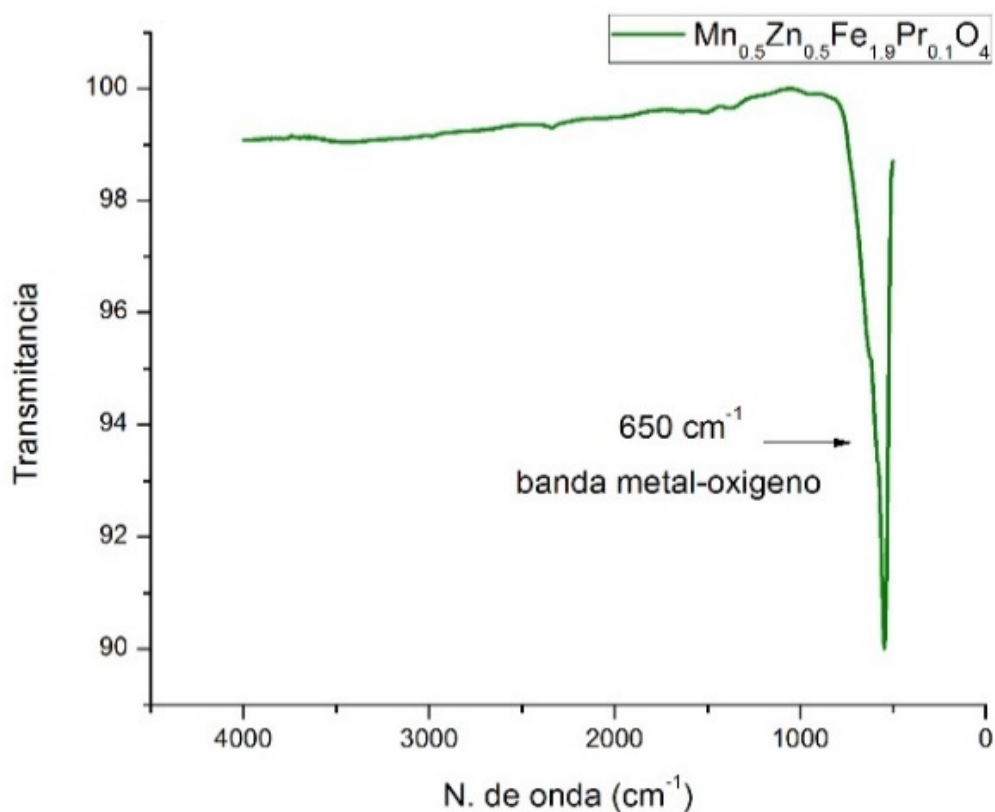


Figura 42. Espectro de FTIR de la muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por combustion

Por otro lado, se tienen también los resultados de SEM (fig. 43) y el estudio de EDX de esta muestra donde se encontró un conglomerado de partículas que varían de 23 a 103 nm con un tamaño de partícula promedio de 41 nm (fig. 44). Este conglomerado se debe al tipo de síntesis que se ha ocupado y al carácter magnético de estos compuestos, lo cual posiblemente se podría solucionar usando un surfactante en la síntesis propuesta.

El EDXS (fig. 45), donde se pueden encontrar cada uno de los elementos participantes de los te método tiene en cuenta tres parámetros: el número atómico de cada elemento, la absorción de los rayos X emitidos por los propios elementos de muestra y la cantidad de fluorescencia de rayos X que resulta de la muestra elementos debidos a la absorción de rayos X emitidos. Con esto resultados se demuestra la presencia de cada uno los elementos que componen la estequiometría propuesta.

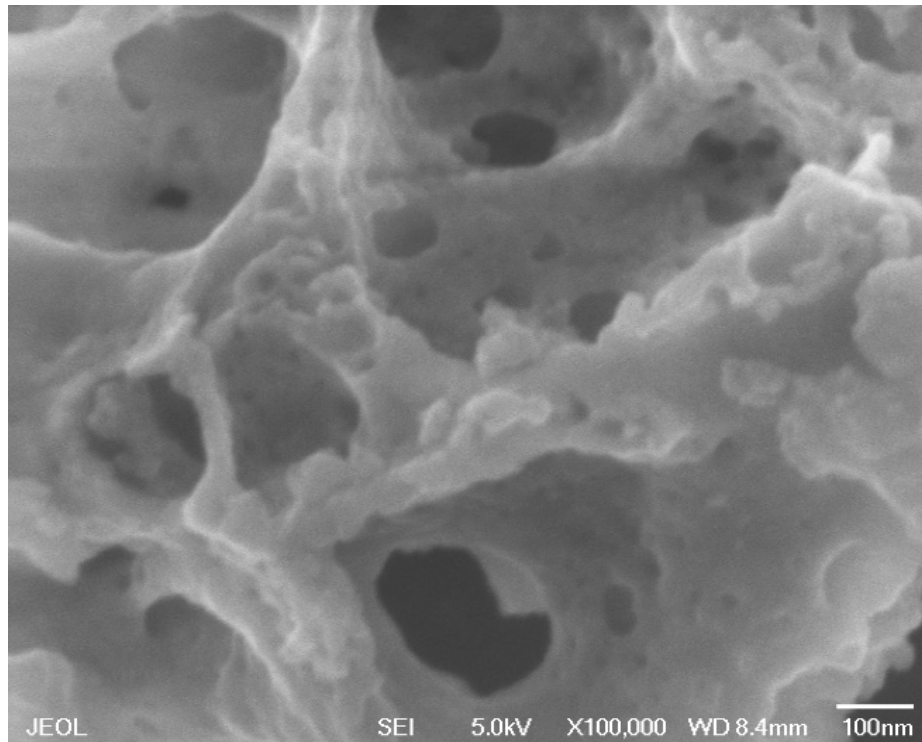


Figura 43. Imagen SEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$  por síntesis de combustión utilizando glicina como combustible

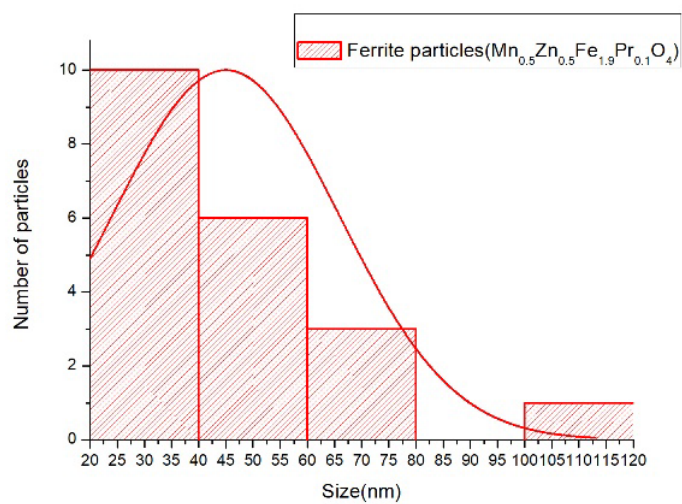


Figura 44. Distribución de tamaño de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$  por síntesis de combustión utilizando glicina

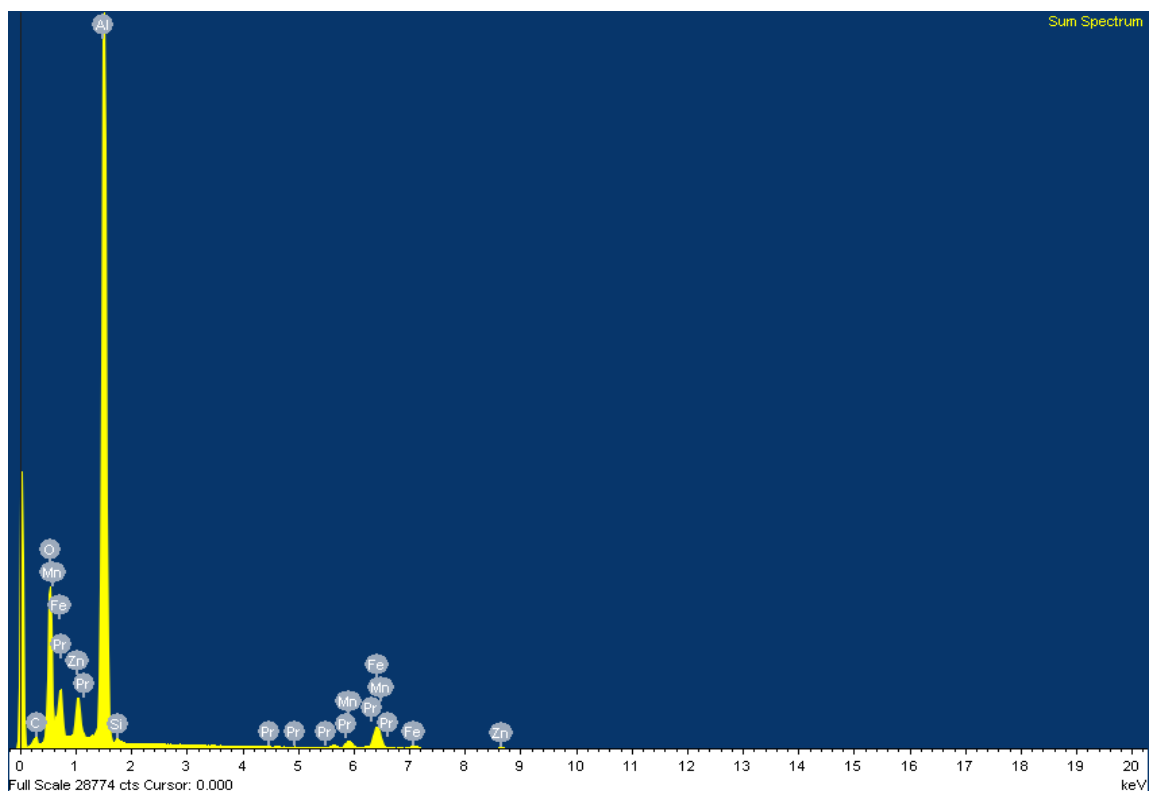
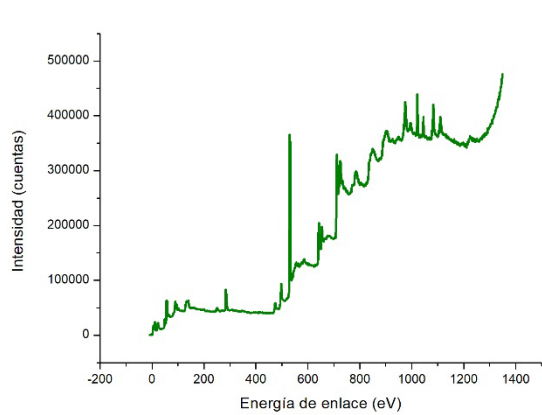
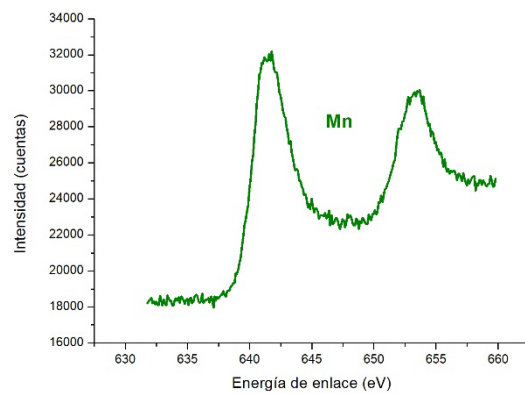


Figura 45. Análisis elemental de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$ , obtenida por síntesis de combustión utilizando glicina como combustible

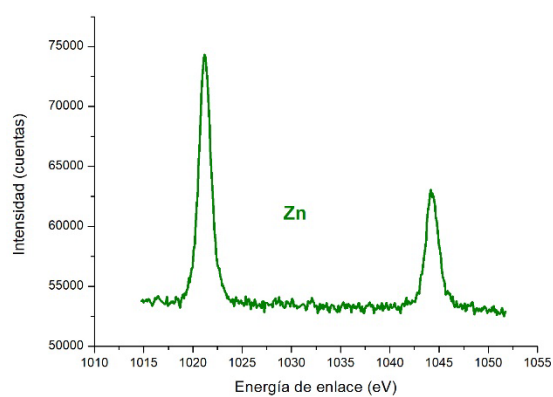
Para el estudio de XPS (fig. 46) se muestra con cada uno de los componentes de esta ferrita, ayudó para saber el número de oxidación con el que participó cada elemento que compone a dicha ferrita, en la región del manganeso se encuentran, dos picos, uno a 640.9 eV, que se asigna  $Mn\ 2p_{3/2}$  lo cual se asocia a con el estado de oxidación  $Mn^{2+}$  y el pico que se encuentra a 654 eV, correspondientes a  $Mn\ 2p_{1/2}$ , y estado de oxidación  $Mn^{3+}$  con lo que se puede deducir con los resultados obtenidos que el manganeso se encuentra preferentemente en estado de oxidación  $2+$ , ubicado en los sitios tetraédricos. De acuerdo con lo obtenido en la región del zinc, se tiene el pico principal se encuentre a 1021 eV y uno más se encuentra a 1045 eV aproximadamente, correspondientes de a  $Zn\ 2p_{3/2}$  y  $Zn\ 2p_{1/2}$ , estos resultados muestran que predomina el estado de oxidación  $Zn^{2+}$ , por ello se intuye que realmente el zinc está ocupando el sitio tetraédrico de la estructura tipo espinela. Por otro lado, se tiene al Fe, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía  $Fe\ 2p_{3/2}$  y un segundo pico, que se identifica con el nivel  $Fe\ 2p_{1/2}$ , en conjunto con otra señal satélite. El pico  $Fe\ 2p_{3/2}$  se asocian al hierro con un estado de oxidación  $3+$  ( $Fe^{3+}$ ), acorde con el estado. Los iones metálicos en la estructura espinela  $M^{2+}Fe^{3+}2O_4$  ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente pueden exhibir contribuciones debidas a ello. En este sentido, la señal  $Fe\ 2p_{3/2}$  con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones  $Fe^{3+}$  en los sitios octaédricos, mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones  $Fe^{3+}$  que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela.



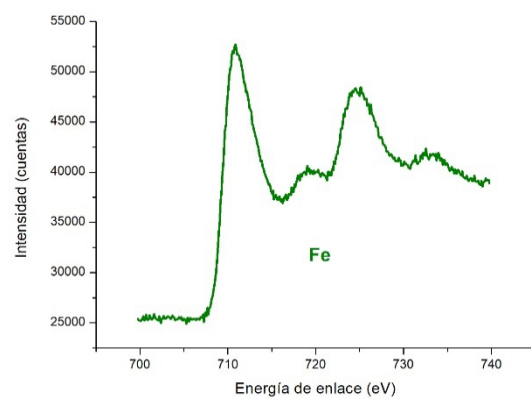
a)



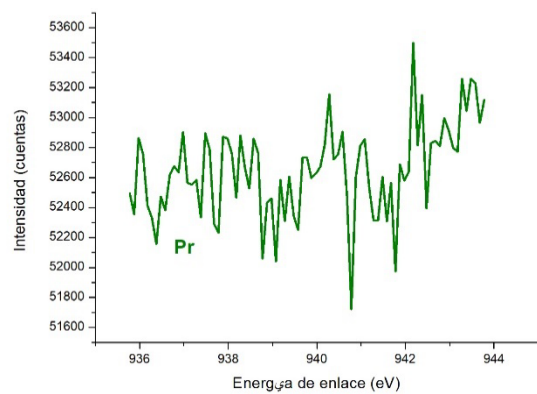
b)



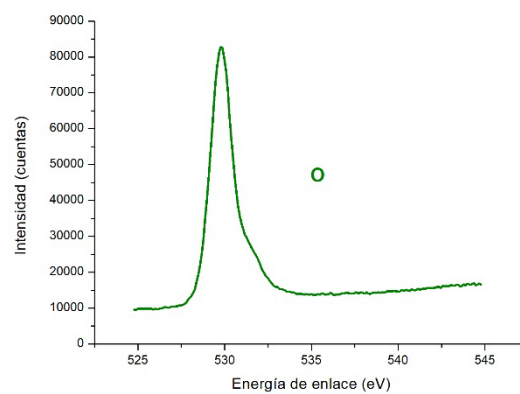
c)



d)



e)



f)

Figura 46. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Pr y f) O

Pasando a la región del praseodimio no se distinguen los picos característicos de esta tierra rara, el Pr 3d exhibe dos picos fuertes en torno a 933 eV y 954 eV  $\text{Pr}3d_{5/2}$  y  $\text{Pr}3d_{3/2}$ , respectivamente. Los espectros XPS de Pr3d se pueden desconvolucionar en tres picos, con energías de unión de 933 eV para  $\text{Pr}3d_{5/2}$  corresponden a  $\text{Pr}^{3+}$  y otros dos picos se atribuyen a  $\text{Pr}^{4+}$  (935 eV). Por último, se analizaron los resultados de XPS del oxígeno teniendo su pico característico en 530 eV con el nivel de energía O 1s. Su deconvolución da lugar a tres señales, atribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M).

#### 4.1.4. Caracterización estructural y morfológica de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$

Se realizó el análisis estructural por medio de rayos X, donde se encontró que esta ferrita tiene una estructura tipo espinela, de acuerdo con la señales presentadas y comparadas con la una ficha de ferrita de Mn-Zn, donde cada una de las señales características de la ferrita, coinciden con la de la ficha, solo se encuentran un poco desplazadas, esto se puede deber a la sustitución de samario en los sitios de hierro. Con la señal más intensa y con ayuda de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño del cristalito que fue aproximadamente 11.11 nm.

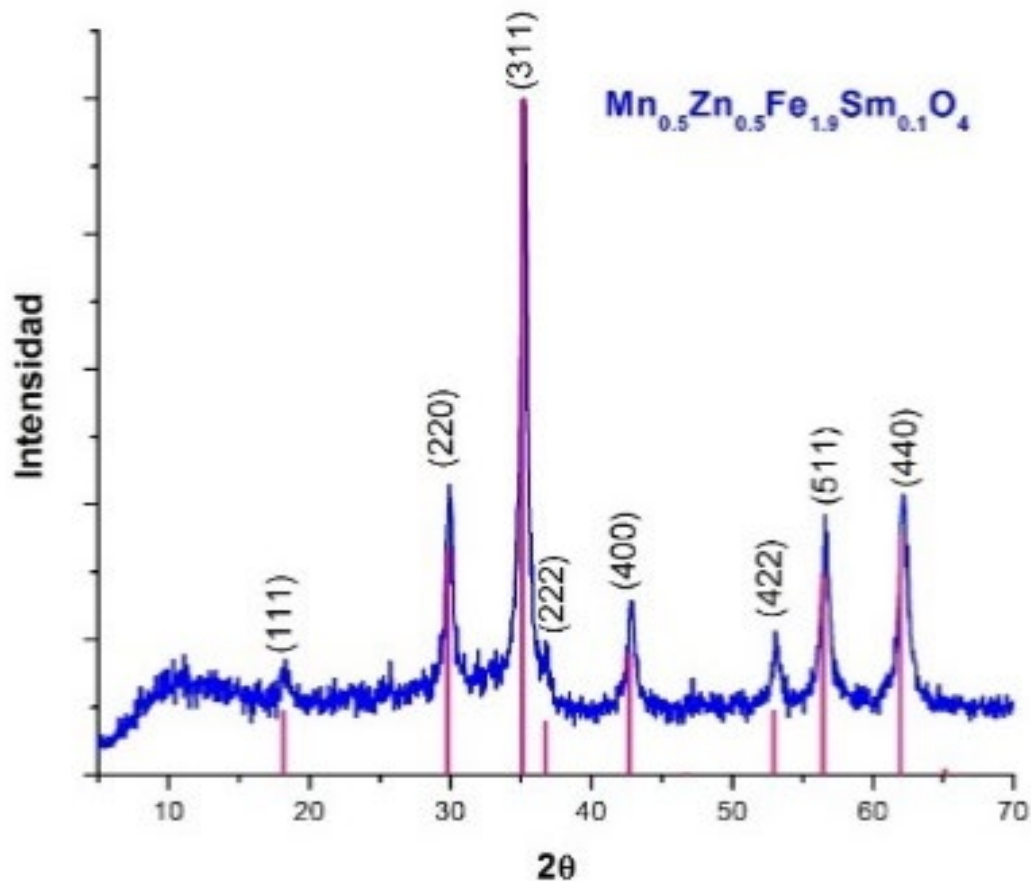
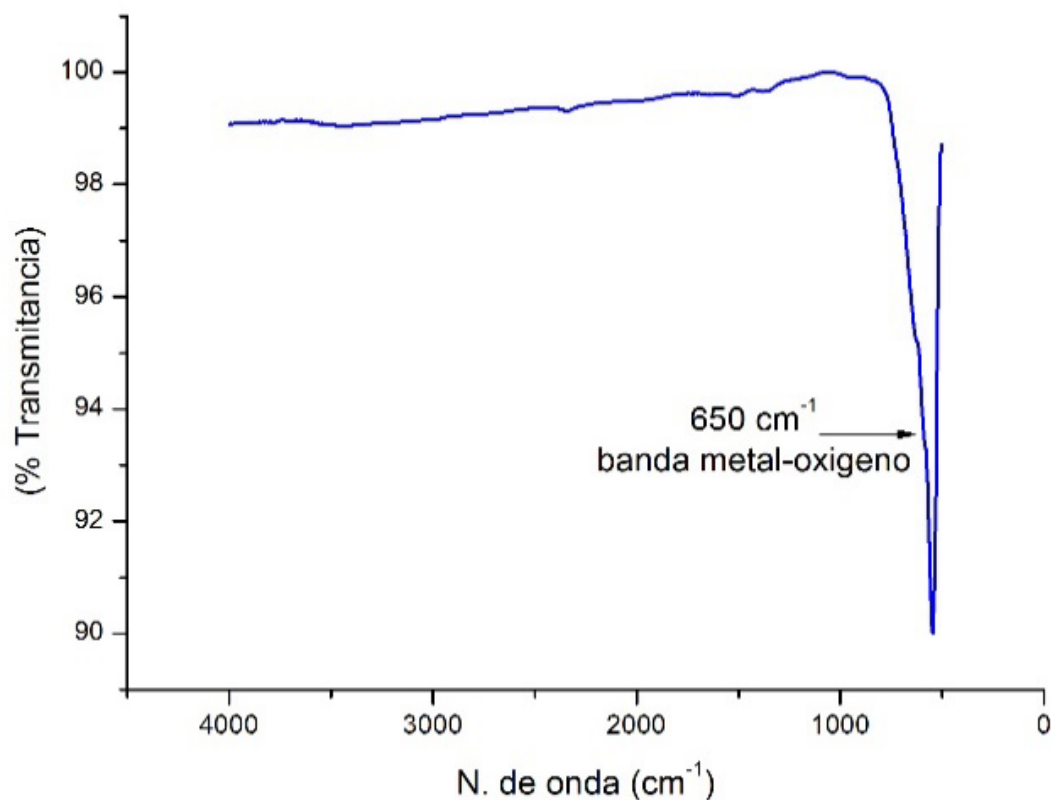


Figura 47. Patrones de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por síntesis de combustión a 600 °C

Además, los análisis de FTIR (*fig. 48*), indicaron que se llevó acabo la conversión total de los precursores y del combustible utilizado, también se muestra una de las señales de metal en los sitios tetraédrico, donde se encuentran ubicados el zinc y el manganeso.



*Figura 48. Espectro de FTIR de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  obtenida por combustión*

Se cuenta con los resultados de SEM, donde se aprecia un conglomerado de partículas que tienen un tamaño que van de 34 a 105 nm, con un tamaño medio de partícula de 62 nm (*fig. 49 y 50*).



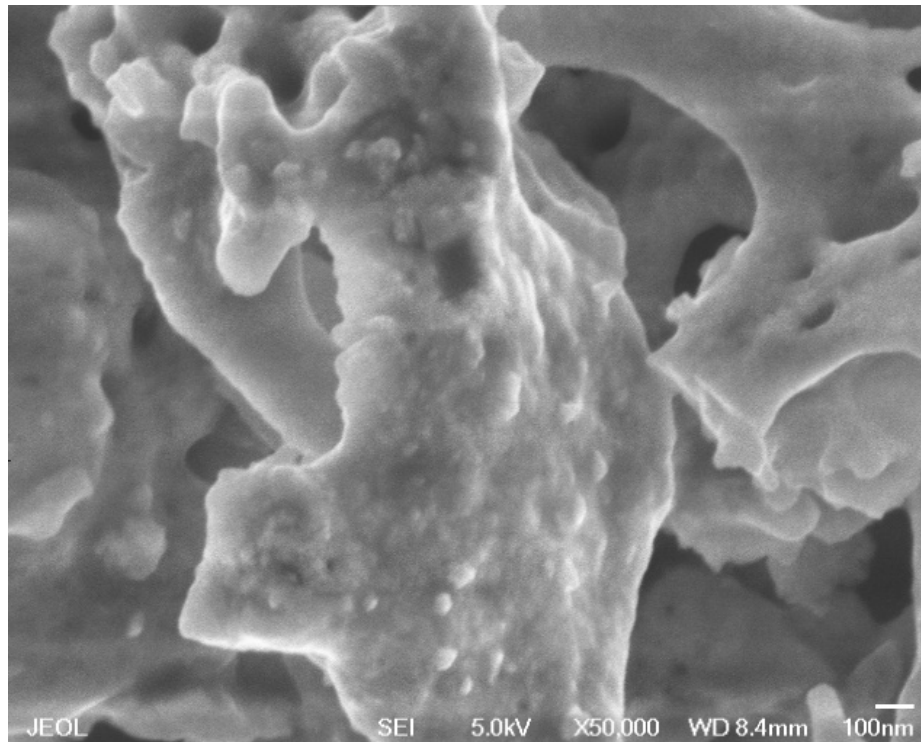


Figura 49. Imagen SEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$  por síntesis de combustion utilizando glicina como combustible

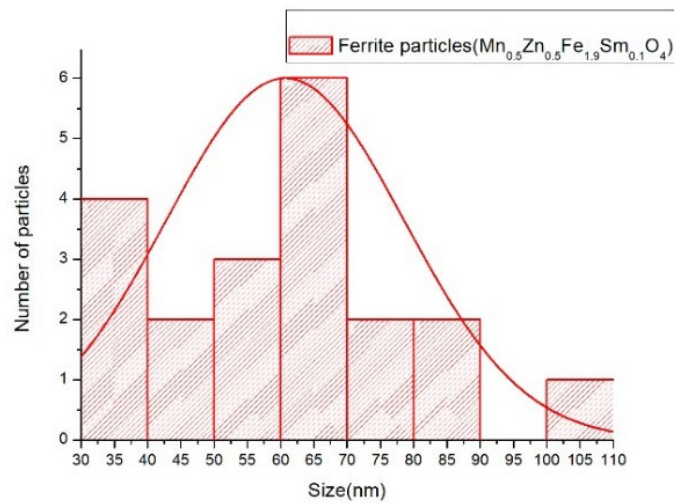


Figura 50. Distribución de tamaño de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Pr_{0.1}O_4$  por síntesis de combustion utilizando glicina

Para el estudio de XPS se muestra con cada uno de los componentes de esta ferrita, ayudó para saber el número de oxidación con el que participó cada elemento que compone a dicha ferrita, en la región del manganeso se encuentran, dos picos, uno a 640.9 eV, que se asigna Mn 2p<sub>3/2</sub> lo cual se asocia a con el estado de oxidación Mn<sup>2+</sup> y el pico que se encuentra a 654 eV, correspondientes a Mn 2p<sub>1/2</sub>, y estado de oxidación Mn<sup>3+</sup> con lo que se puede deducir con los resultados obtenidos que el manganeso se encuentra preferentemente en estado de oxidación 2+, ubicado en los sitios tetraédricos. De acuerdo con lo obtenido en la región del zinc, se tiene el pico principal se encuentre a 1021 eV y uno más se encuentra a 1045 aproximadamente, correspondientes de a Zn2p<sub>3/2</sub> y Zn2p<sub>1/2</sub>, estos resultados muestran que predomina el estado de oxidación Zn<sup>2+</sup>, por ello se intuye que realmente el zinc está ocupando el sitio tetraédrico de la estructura tipo espinela. Por otro lado, se tiene al Fe, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía Fe 2p<sub>3/2</sub> y un segundo pico, que se identifica con el nivel Fe 2p<sub>1/2</sub>, en conjunto con otra señal satélite. El pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se asocian al hierro con un estado de oxidación 3+ (Fe), acorde con el estado. Los iones metálicos en la estructura espinela M<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>2O<sup>4+</sup> ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente pueden exhibir contribuciones debidas a ello. En este sentido, la señal Fe 2p<sub>3/2</sub> con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones Fe<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos, mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones Fe<sup>3+</sup> que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela. Pasando a la región del praseodimio no se distinguen los picos característicos de esta tierra rara, el Pr3d exhibe dos picos fuertes en torno a 933 eV y 954 eV Pr 3d<sub>5/2</sub> y Pr 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. Los espectros XPS de Sm muestra dos picos fuertes a 1082.80 y 1109.9 eV que se atribuyen al doblete Sm 3d<sub>5/2</sub> y Sm 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. Con lo que se confirma la presencia del estado Sm<sup>3+</sup> en la ferrita. Por último, se analizaron los resultados de XPS del oxígeno teniendo su pico característico en en 530 eV con el nivel de energía O 1s. Su deconvolución da lugar a tres señales, atribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M).

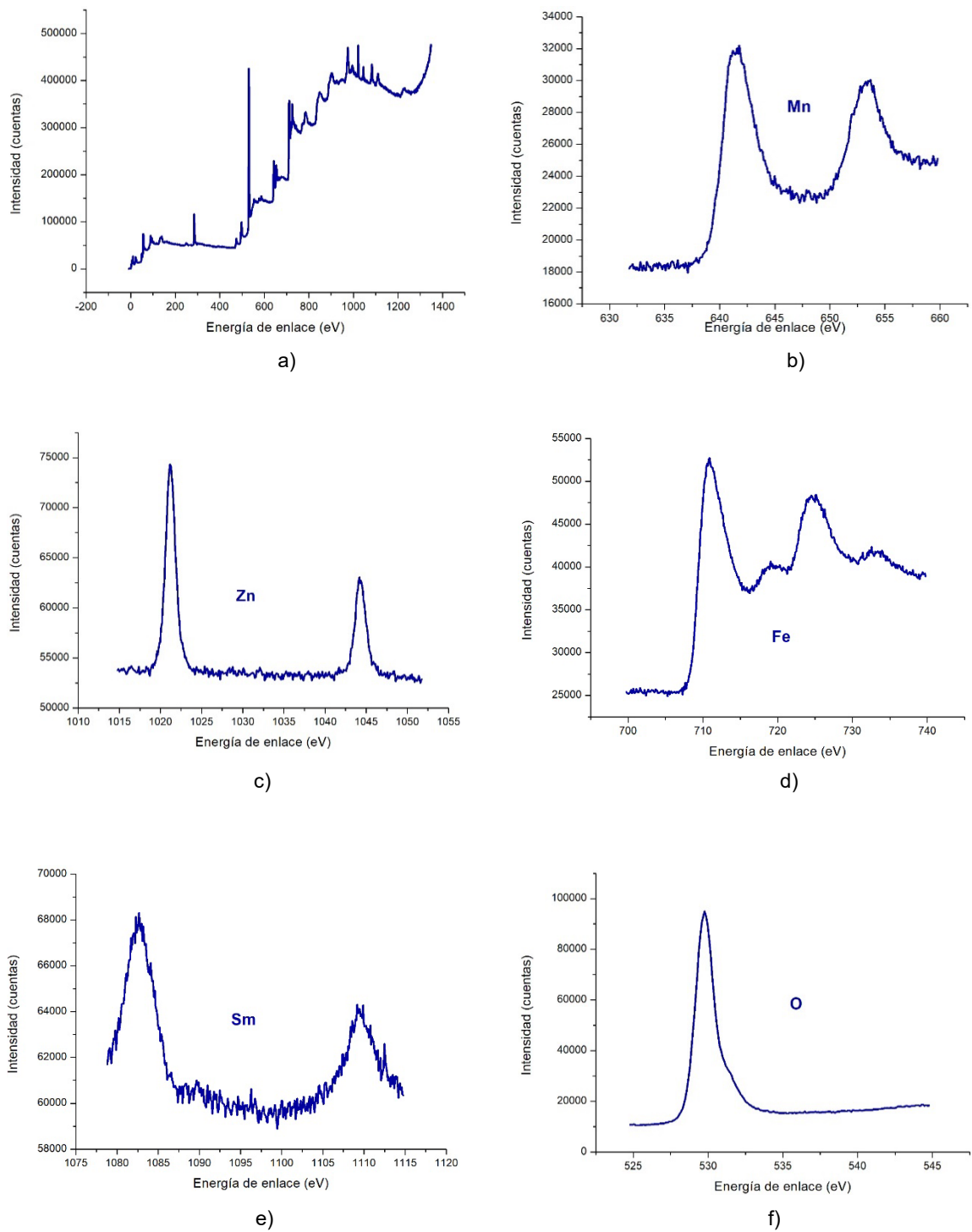


Figura 51. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Sm y f) O

#### 4.2. Caracterización estructural y morfológica de Óxido de Grafeno Reducido (OGr)

Para realizar el óxido de grafeno se usó del método de Hummers con algunas adecuaciones propias a la síntesis, de acuerdo con los equipos con los que se contaba para la síntesis en el Laboratorio de Materiales I. Este consistió en varias etapas, donde de obtiene el óxido de grafito (OG'), óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr), de los cuales solo fueron analizados en OG y el OGr para mostrar las diferencias que existen entre uno y otro.

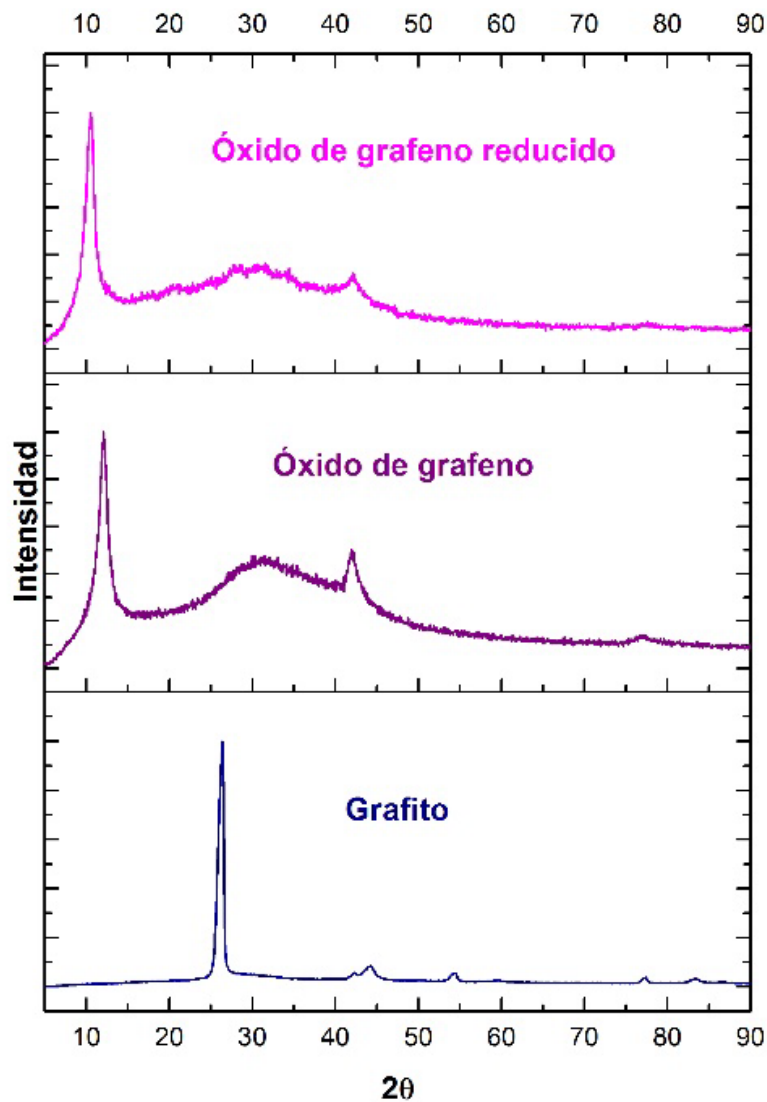


Figura 52. Patrones de DRX de muestras de graffito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 2.5 g de oxidante.

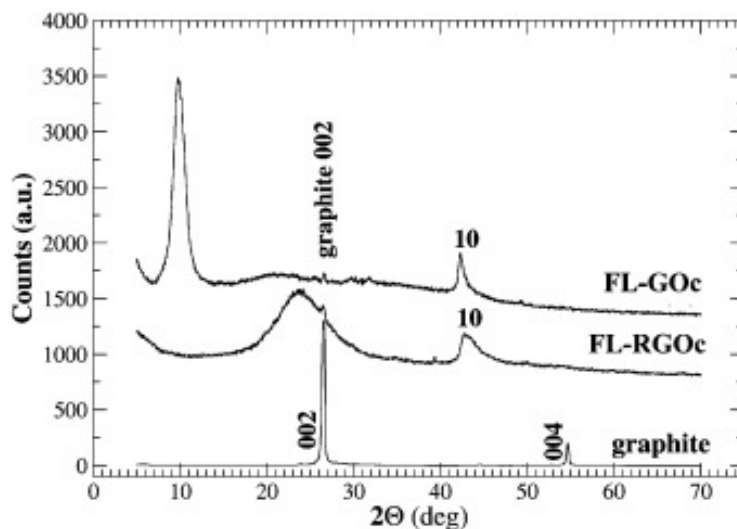


Figura 53. Obtención de OGr a partir de OG comercial [81]

A pesar de ser un método sumamente conocido, no se dan cantidades exactas de cada uno de los precursores utilizados, por tanto, se hicieron algunas pruebas para poder encontrar el OGr, donde se empezó por encontrar el OG, haciendo diferentes pruebas con distintas cantidades de oxidante (permanganato de potasio) y de reductor (ácido ascórbico).

En la primera síntesis se realizó utilizando una cantidad de oxidante de 2.5 y de reductor de 0.09 g de ácido ascórbico donde se obtuvieron los siguientes resultados presentados en la figura *figura 52*, donde se aprecia que no hay un cambio significativo al realizar la oxidación y la reducción de este y por lo tanto no se pueden obtener los picos característicos de este compuesto.

Estos resultados y los de las siguientes síntesis fueron comparados con la literatura, ya que en la base de datos, no se encontró el OG y el OG, por tanto se comparó con los resultados obtenidos por Stobinsky [81], donde realizaron el óxido de grafeno reducido a partir de óxido de grafeno comercial donde los espectros XRD medidos en un rango de  $2\theta$  desde  $5^\circ$  a  $70^\circ$  (*fig. 53*) muestran la señal de difracción (002) en  $2\theta = 9.98^\circ$  (OG) y  $2\theta = 23.76^\circ$  (OGr), indicando la distancia entre las capas de grafeno. Comparándolo con el realizado en esta investigación, no se tiene la señal de difracción para el OGr, próxima a  $23.76^\circ$ , si no en el mismo ángulo en el que se encuentra el OG, por lo cual se deduce que el OG, no reaccionó de manera correcta para llevar a cabo su transición de OG a OGr.

Por otro lado, se realizó una síntesis con una cantidad de 3.5 g de permanganato de potasio, lo cual se observa en la *figura 54* donde hay una conversión de grafito a óxido de grafeno, pero no se muestra un cambio significativo en el óxido de grafeno reducido, donde de igual manera, se tomó como comparación el trabajo de Stobinsky y colaboradores [81]. Esto llevó a realizar una nueva síntesis variando las cantidades oxidante y de reductor, así como la fase de los lavados, para obtener un pH neutro.

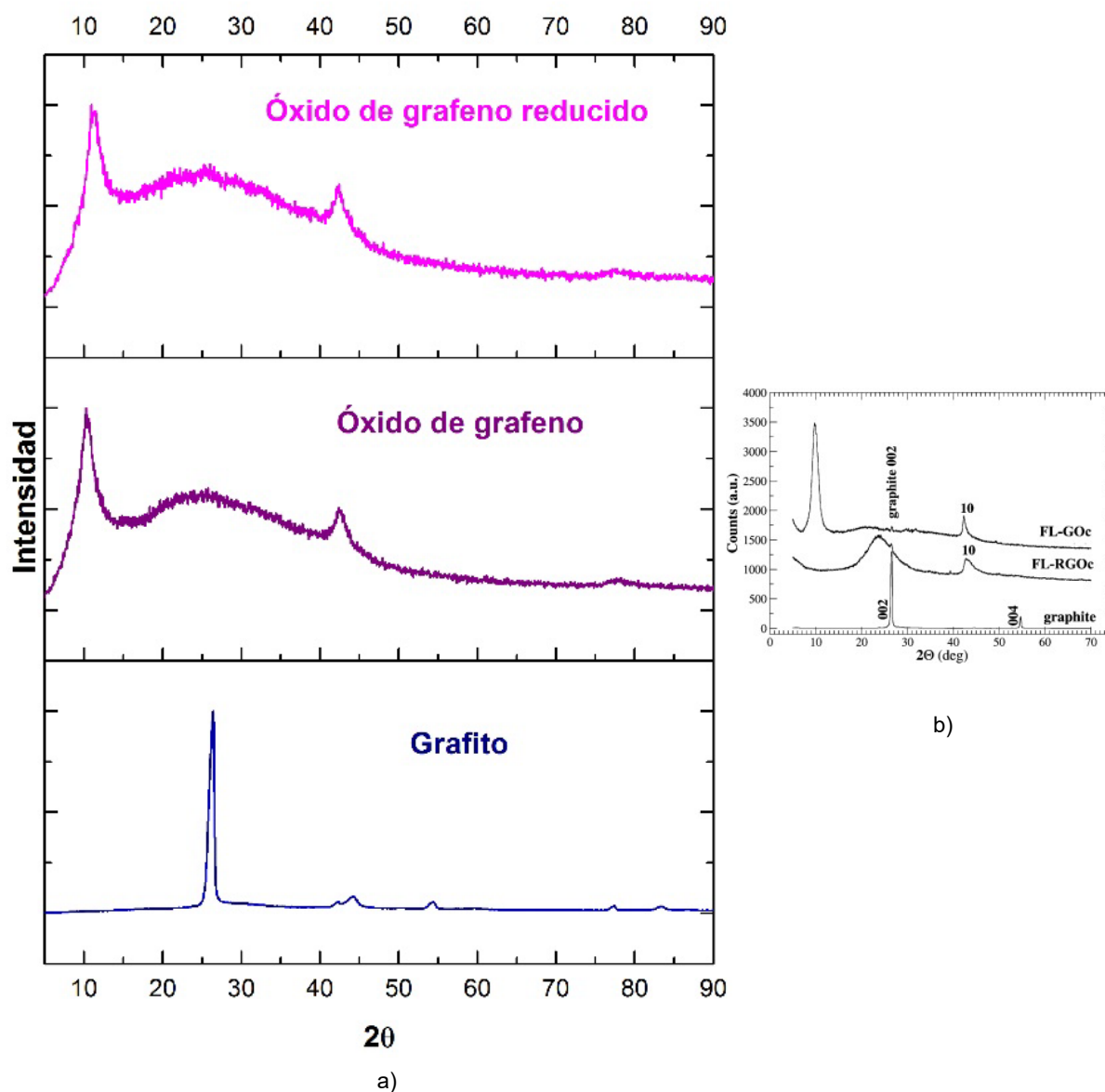


Figura 54. a) patrones de DRX de muestras de grafito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 3.5 g de oxidante y b) obtención de OGr a partir de OG comercial [81]

Se realizó una nueva síntesis en la que se agregaron 3 g de permanganato de potasio y 0.09 g de ácido ascórbico con el cual al comparar con la literatura se lograron obtener tanto el OG como el OGr. En la *figura 55*, se puede ver el difractograma correspondiente al GO con una reflexión a un ángulo  $2\theta$  cercano a  $10^\circ$ , indicando una distancia interlaminar ( $d_{001}$ ) de 8.46 Å. La distancia interlaminar del GO está asociada principalmente con la presencia de moléculas de agua intercaladas entre las láminas ( $\sim 2.75$  Å moléculas de  $H_2O$ ), así como a la presencia de grupos funcionales oxigenados (1.25 Å grupos epóxido). Por otro lado, el pico correspondiente a la reflexión de OGr, se desplaza hasta un valor de  $2\theta$  igual a  $26.54^\circ$  con una distancia interlaminar de 3.4 Å, esto se debe a la reducción térmica lenta que da lugar a la eliminación de moléculas de agua y grupos funcionales oxigenados y permite que las láminas se reacomoden disminuyendo la distancia entre ellas hasta lograr una distancia interlaminar similar a la del grafito (3.3 Å), por lo tanto la señal de difracción del grafito aparece en el mismo ángulo  $2\theta$ , que el OGr como puede verse en la imagen, sin embargo en el caso del OGr se obtiene una estructura desordenada tal como lo indica la anchura del pico de difracción[51, 81]. Esto se debe a que además de los defectos puntales que se generan en la estructura gráfica debido al método de síntesis, las láminas de GO son termodinámicamente inestables y después de la eliminación de las moléculas de agua intercalada, las láminas se acoplan unas con otras.

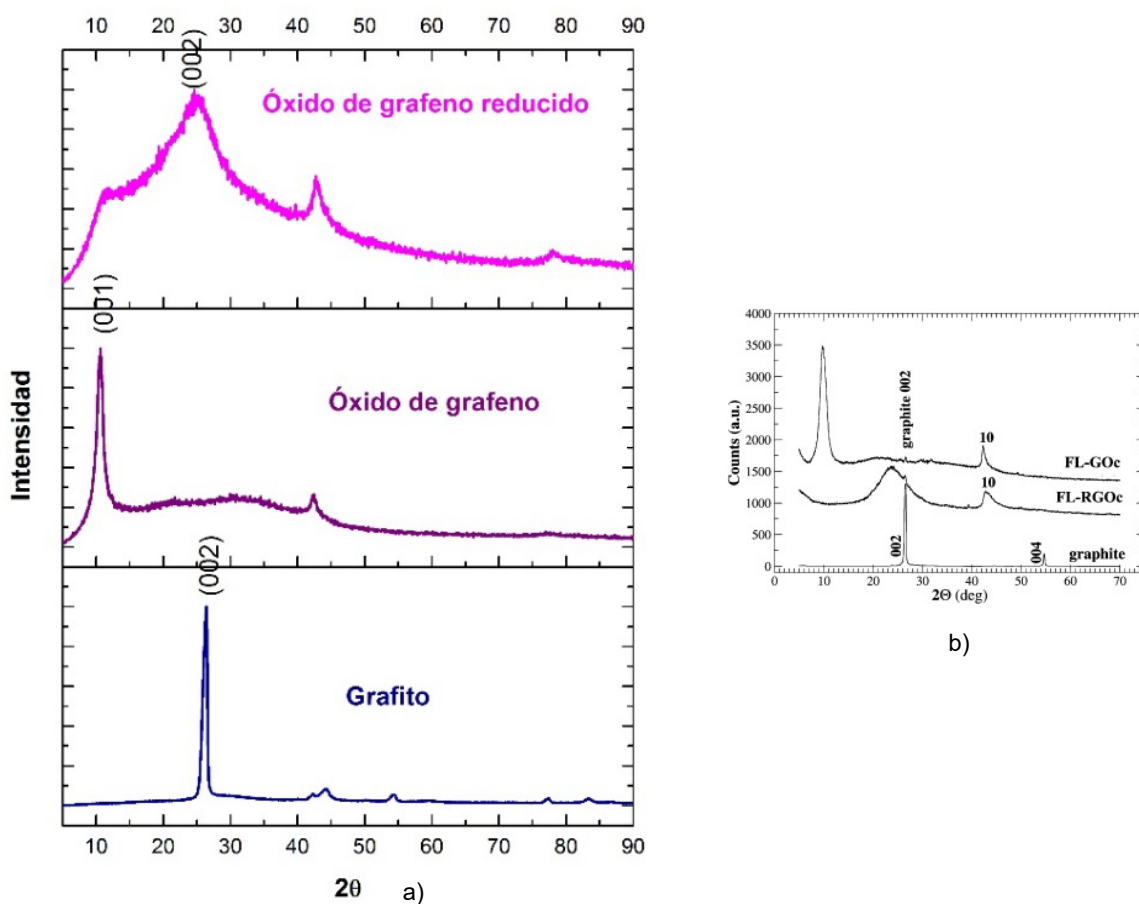


Figura 55. a) patrones de DRX de muestras de grafito, OG, y OGr con obtenidas por método de Hummers con 3.0 g de oxidante y b) obtención de OGr a partir de OG comercial [81]

Muestra	Distancia interplanar
OG	8.32
OGr	3.33
Grafito	3.30

Tabla 4. Distancia interlaminar de las muestras de GO, OGr y grafito, calculadas mediante la ley de Bragg

Por otro lado, la estructura química del GO y deL OGr se estudió mediante espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR), los espectros se presentan en la figura 56 y 57, donde puede observarse que el espectro correspondiente al GO presenta una banda a  $3340\text{ cm}^{-1}$  asociada al modo de tensión de los grupos  $-\text{OH}$ , así como bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los grupos funcionales  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  (aromáticos),  $\text{C}-\text{O}$  (carboxilos) y  $\text{C}-\text{O}$  (epóxidos). De esta forma fue posible determinar que el óxido de grafeno está formado por láminas de grafeno con grupos funcionales oxigenados que consisten en hidroxilos, epóxidos y ácidos carboxílicos enlazados químicamente a los átomos de carbono. Después de la reducción, la mayoría de las bandas decrecen notablemente, confirmando la reacción de descarboxilación de los grupos [82].

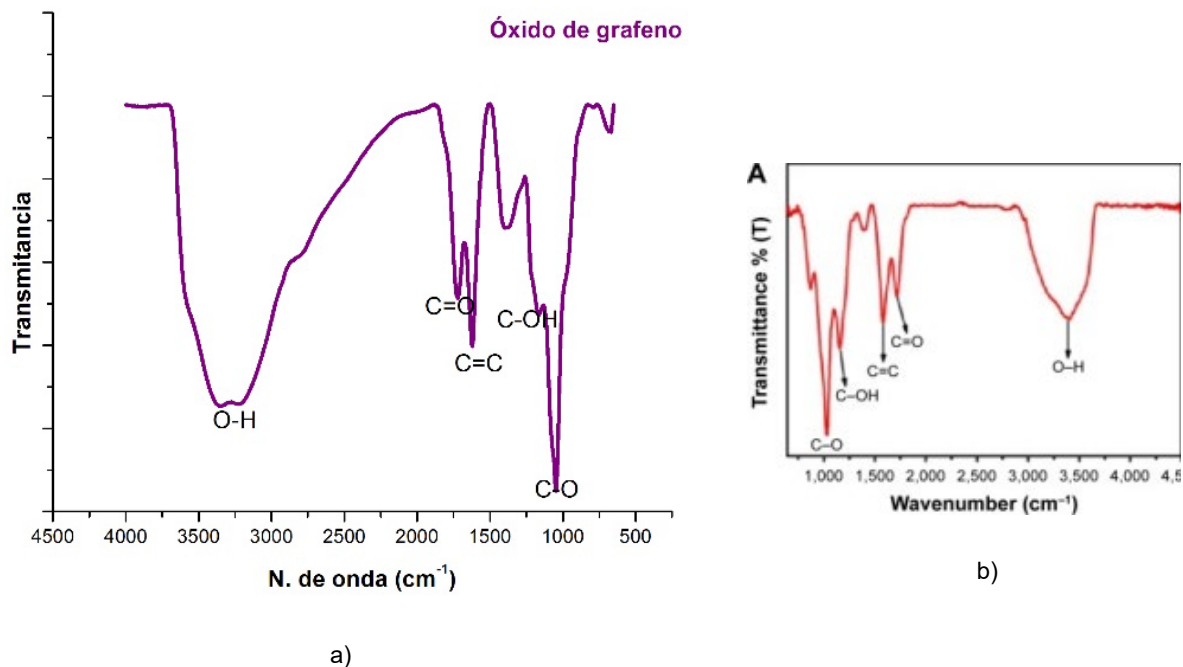


Figura 56. Espectro de FTIR de muestras de óxido de grafeno obtenidas por método de Hummers y b) obtención de OG/OGr para propiedades antibacteriales por Zhong [79].



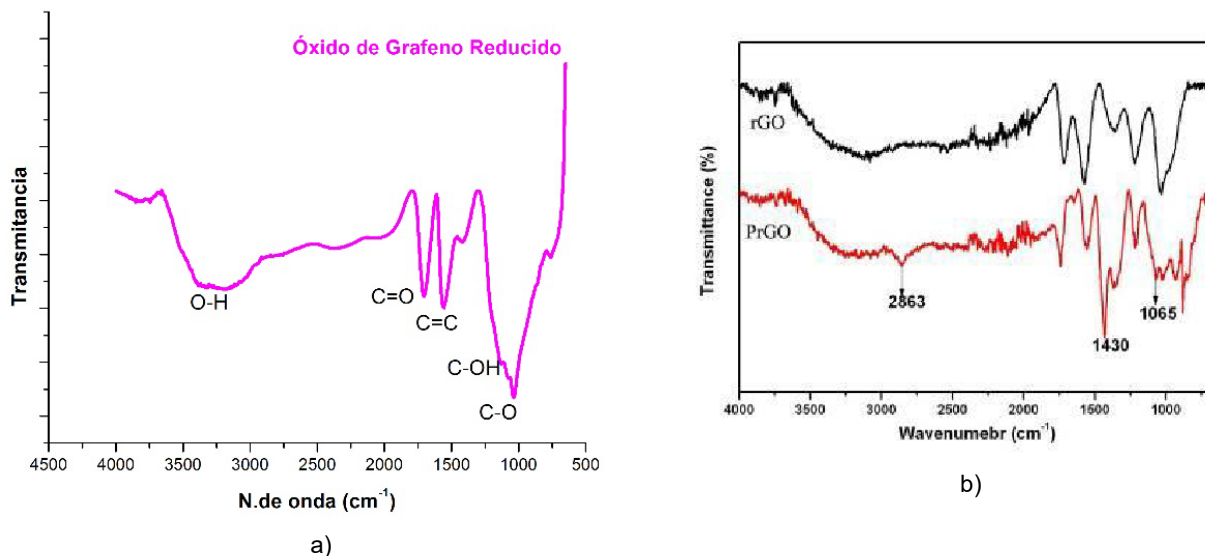
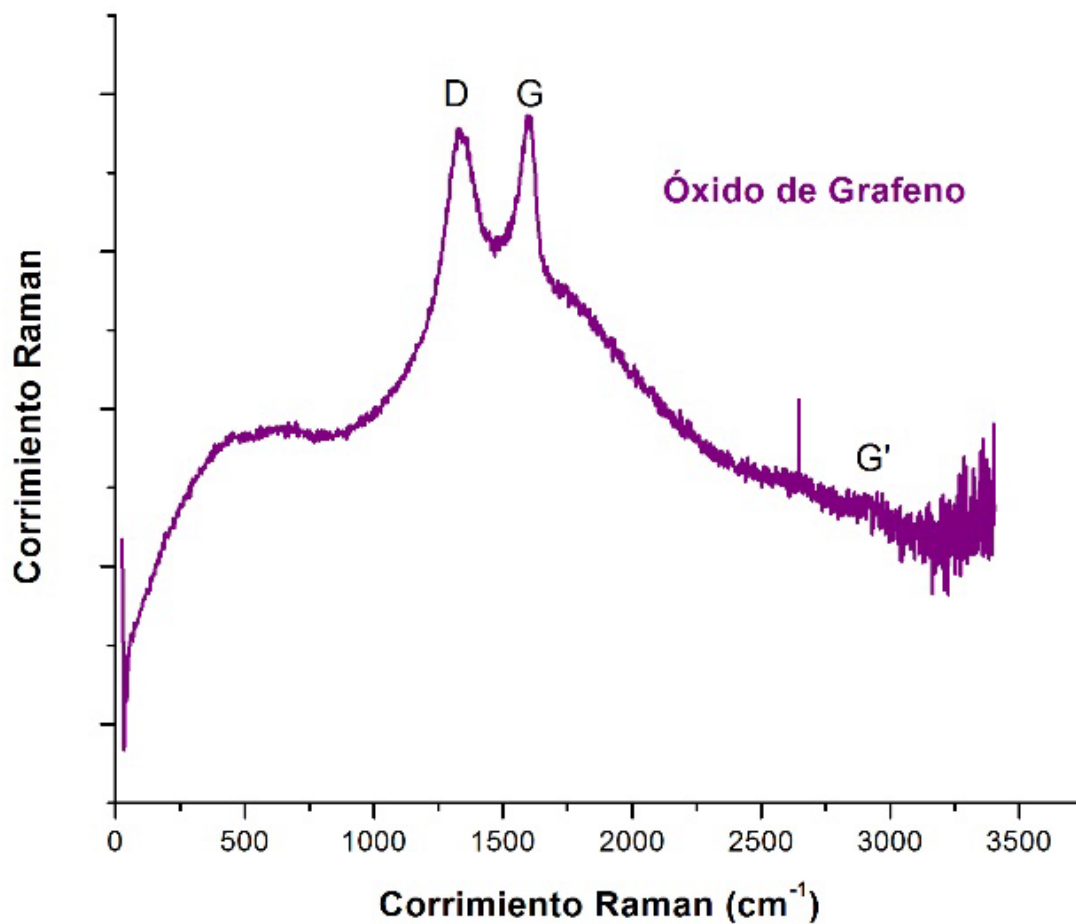


Figura 57. Espectro de FTIR de muestras de óxido de grafeno reducido obtenidas por método de Hummers b) obtención de OG/OGr para propiedades antibacteriales por Zhong [79].

Con la espectroscopía Raman (figuras 58 y 59) se conoce el desorden estructural relacionado principalmente con los bordes de láminas en grafeno, así como el número de láminas presentes en muestras de grafeno. Por lo tanto, se muestran los espectros Raman obtenidos para las muestras de OG y OGr, como puede verse los desplazamientos se presentan a  $1312\text{ cm}^{-1}$  para la banda D,  $1590\text{ cm}^{-1}$  para la banda G y  $2646\text{ cm}^{-1}$  para la banda G'. Se ha reportado que la banda G, también aparece en el espectro Raman de grafito y está relacionada con el orden grafitico, y es debida al movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos mediante enlaces  $\text{sp}^2$  a lo largo de la dirección del enlace, con lo que en realidad su existencia no requiere la presencia de anillos aromáticos, solo la presencia de enlaces  $\text{sp}^2$ . A medida que el grafito va perdiendo su orden estructural, por ejemplo por la introducción de defectos cristalinos puntuales, comienzan a aparecer nuevas bandas en el espectro Raman de primer orden, debido a la relajación por las reglas fundamentales de selección Raman, que estas imperfecciones provocan. En materiales que no se alejan excesivamente del grafito ideal, la banda más apreciable en el espectro de primer orden es la banda D, cuyo origen se atribuye normalmente a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos. Por lo tanto, la relación D/G indica el grado de desorden estructural relacionado con la presencia de defectos puntuales o bordes de láminas. La relación D/G para la muestra de OG corresponde a un valor de 0.840, asociado con la escasa cantidad de enlaces  $\text{sp}^2$ , debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados determinados mediante FTIR. De acuerdo con esto, la relación D/G para OGr es de 0.824, la cual es menor al valor determinado para el GO, confirmándose el ordenamiento grafitico por la formación de enlaces conjugados  $\text{sp}^2$ , debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados mediante la reducción química [83–85].

Cuando se dan mayores desplazamientos, es posible observar el desplazamiento Raman de la banda G', la cual es una banda de segundo orden debida a los fonones en

las zonas límite y se observa solo en condiciones resonantes, ya que los fonones de dicha zona no satisfacen las reglas de selección fundamental Raman. De esta manera el número de picos Lorentzianos usados para ajustar la banda G' indicaron que el número de láminas es mayor en el caso del OG con respecto al OGr. El ajuste realizado para el OGr, señala que la microestructura está conformada por más de 5 láminas.



*Figura 58. Espectro RAMAN de muestra de óxido de grafeno obtenida por método de Hummers*

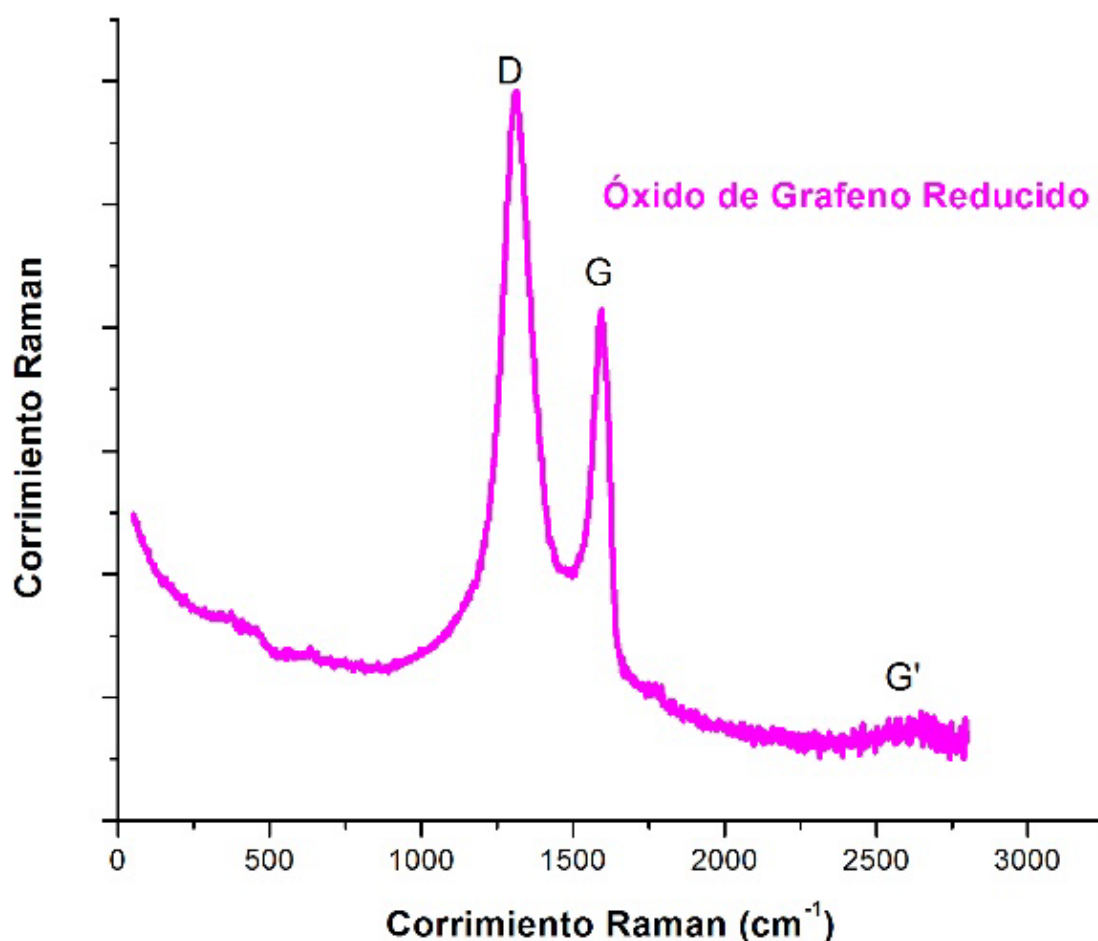


Figura 59. Espectro RAMAN de muestra de óxido de grafeno reducido obtenida por método de Hummers

Por otro lado, se tienen los resultados de UV VIS. En la *figura 60*, se presentan los espectros de absorción de las dispersiones de OGr obtenidas después de la reducción química con ácido ascórbico. Para la dispersión del GO se observa una banda de absorción a 229 nm, el cual es atribuido a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del enlace C-C del anillo aromático y además se observa una pequeña absorción a 271 nm el cual es atribuido a la transición  $n$ - $\pi^*$  de los grupos carbonilos para una dispersión no reducida [65]. Después de la reducción se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción en la región visible para todas las muestras, lo que sugiere que la conjugación electrónica dentro de la hoja de grafeno se va restaurando después de la reducción. La eficiencia de un reductor se puede inferir a partir del máximo desplazamiento del pico de absorción por ejemplo, cuando se utiliza ácido ascórbico, el desplazamiento máximo que alcanza el pico de absorción es 274 nm.

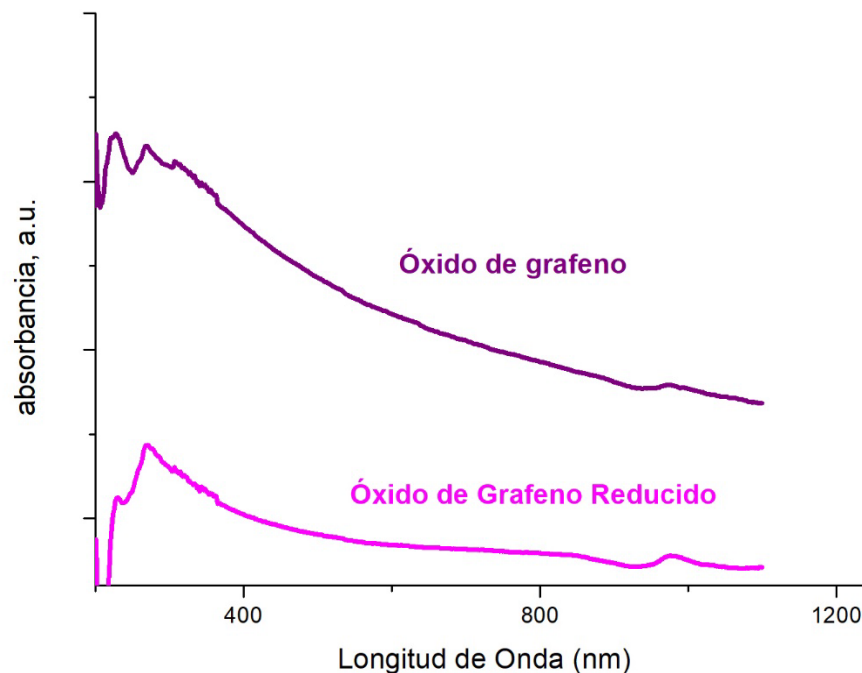


Figura 60. Espectro ultravioleta visible de OG y OGr

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se ocupa de la composición elemental, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que existen dentro de un material. XPS puede usarse para analizar los diferentes estados de oxidación del carbono tanto en OG como en OGr; así, OG y OGr se pueden diferenciar. En el caso de OG y el OG exfoliado reducido, el espectro XPS de GO (*fig. 61*) indica claramente un grado considerable de oxidación con cuatro componentes que corresponden a átomos de carbono de diferentes grupos funcionales: el anillo C no oxigenado, el enlace C en C – O, el carbonilo C = O y el carbono carboxilato (O – C = O). Aunque el espectro XPS del OG exfoliado reducido también exhibe estas mismas funcionalidades de oxígeno, sus intensidades pico son mucho más pequeñas que las del OG, haciendo que el pico C-C sea predominante. La comparación de los espectros XPS entre OG y OGr sugiere que la mayoría de los grupos funcionales de oxígeno en GO se han eliminado durante el proceso de reducción utilizando ácido ascórbico.

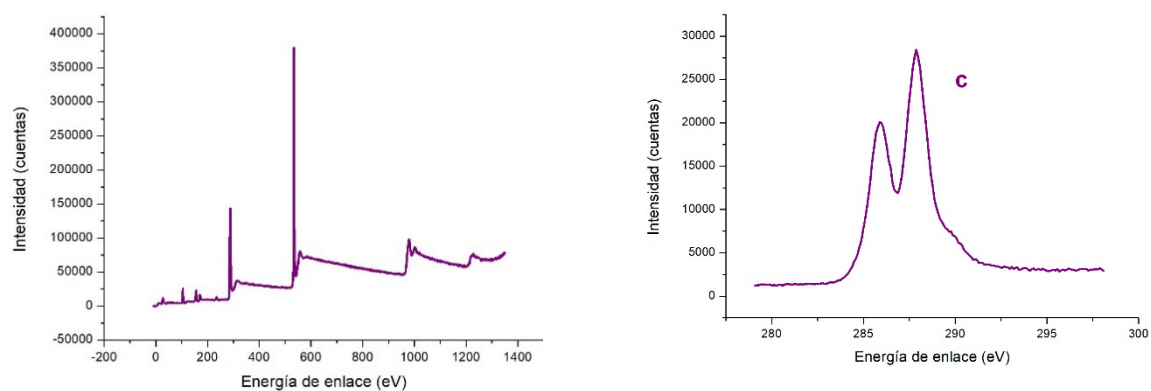


Figura 61. Deconvolución de los espectros XPS del OG

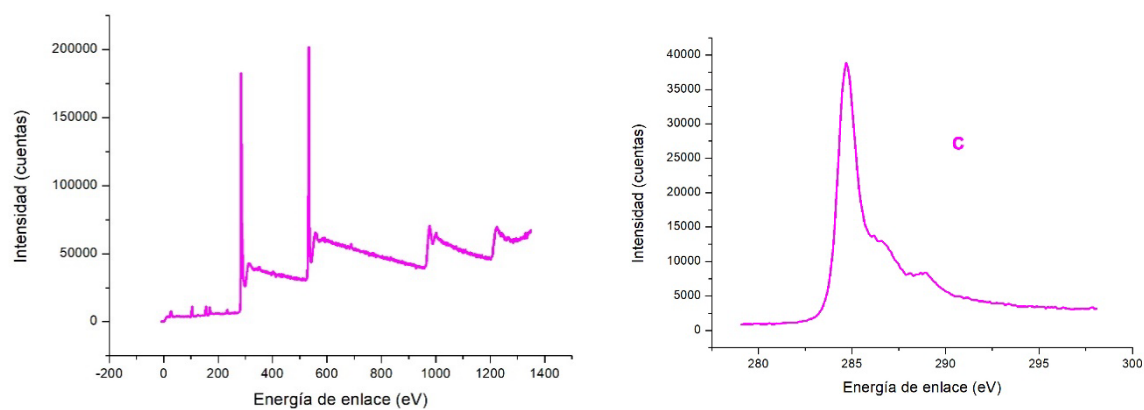


Figura 62. Deconvolución de los espectros XPS del OGr

### 4.3 Caracterización estructural y morfológica de los compósitos OGr/Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>TR<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> (TR= La, Pr, Nd y Sm)

Para la síntesis de estos compósitos se realizó por método *in situ*, es decir, se realizaron las ferritas y el OGr por separado, utilizando un método de síntesis para cada uno de ellos.

Una vez realizados los dos materiales se procedió a realizar los compósitos por medio de la síntesis por sonicación donde los compósitos se realizaron con una relación estequiométrica de 8:2, ferrita, OGr, respectivamente ya que, si se utilizaba mayor cantidad de OGr, se perdería parte de la magnetización dada por las ferritas.

En la *figura 63*, se puede apreciar la estructura tipo espinela, además de muestra una pequeña señal de difracción que según lo descrito en la literatura se puede deber a la presencia de OGr en los compósitos, este corresponde al plano 200 del OGr y se encuentra aproximadamente en 24° ángulo 2θ. En el caso del grafito puro, el pico del debería aparecer alrededor de 26° ángulo 2θ.

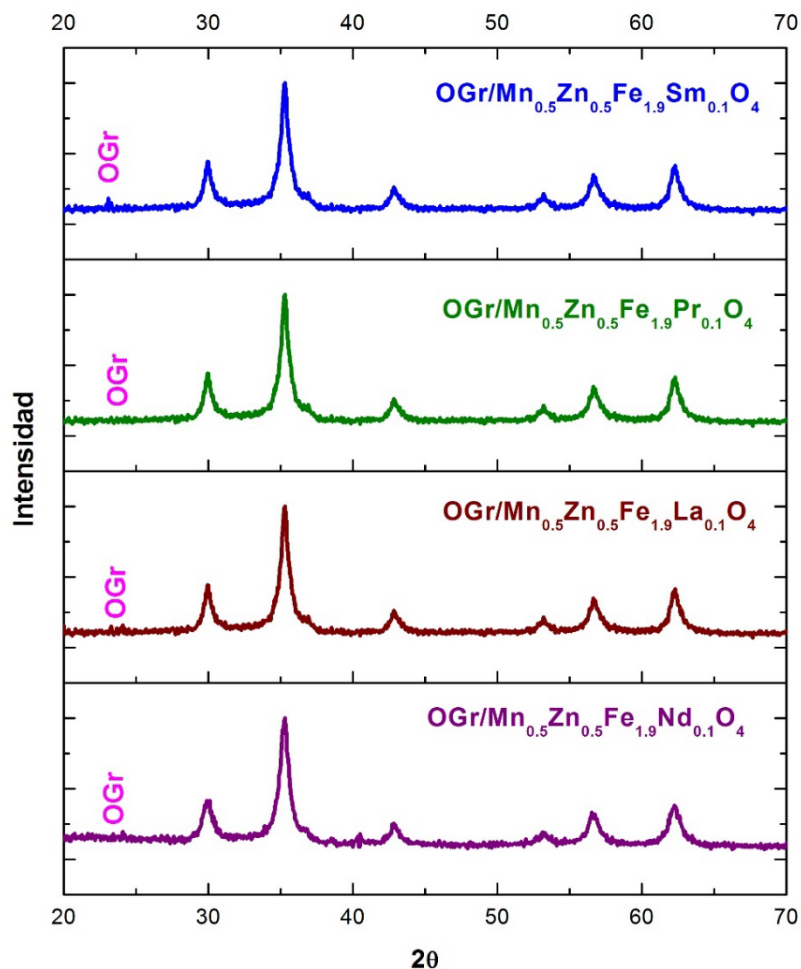


Figura 63. DRX de compósitos obtenidos por sonicación.

Compósito	Tamaño del cristal (nm)
OGr/Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	10.42
OGr/Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.9</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	7.2
OGr/Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.9</sub> Pr <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	12.32
OGr/Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	12.54

Tabla 5. Tamaño del cristal de compósitos

Se calculó el tamaño del cristalito con la ecuación de Scherrer en la que en comparación con la ferrita el tamaño del cristal de las los compósitos incremento, lo cual es otro de los indicios de que si se tienen los compósitos

Por otro lado, se tienen también los análisis de FTIR, donde se alcanzar a distinguir dos bandas que posiblemente se deban a la presencia de óxido de grafeno reducido, pero al tener ya las nanopartículas, todas las bandas de absorción características de los grupos que contienen oxígeno (O – H, C = O y C – O) se debilitan sustancialmente y casi se eliminan. Tal vez no se aprecia de todo, debido a la relación estequiométrica propuesto, debido a que la cantidad de OGr es muy pequeña en comparación con la cantidad de nanopartículas magnéticas por tanto solo se pueden apreciar esas pequeñas bandas correspondientes a grupos C=C y C-O, así como la banda metal oxígeno, de los sitios tetraédricos característica de la estructura tipo espinela[6, 66]

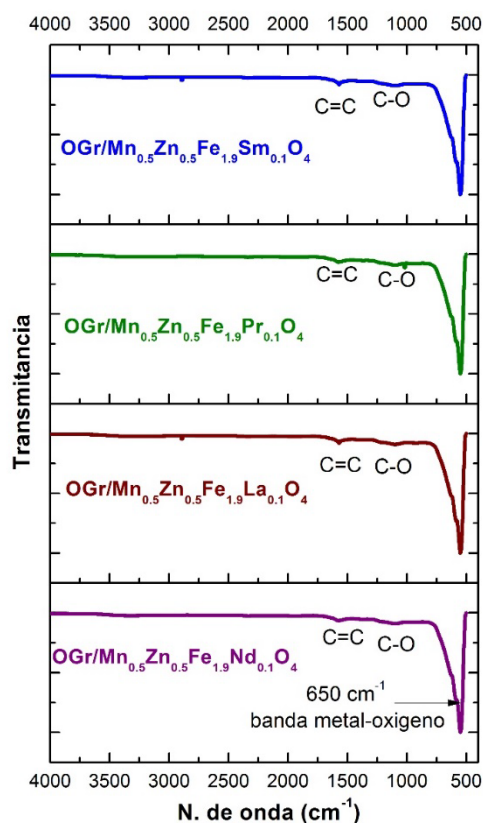


Figura 64. Espectros FTIR de los compósitos

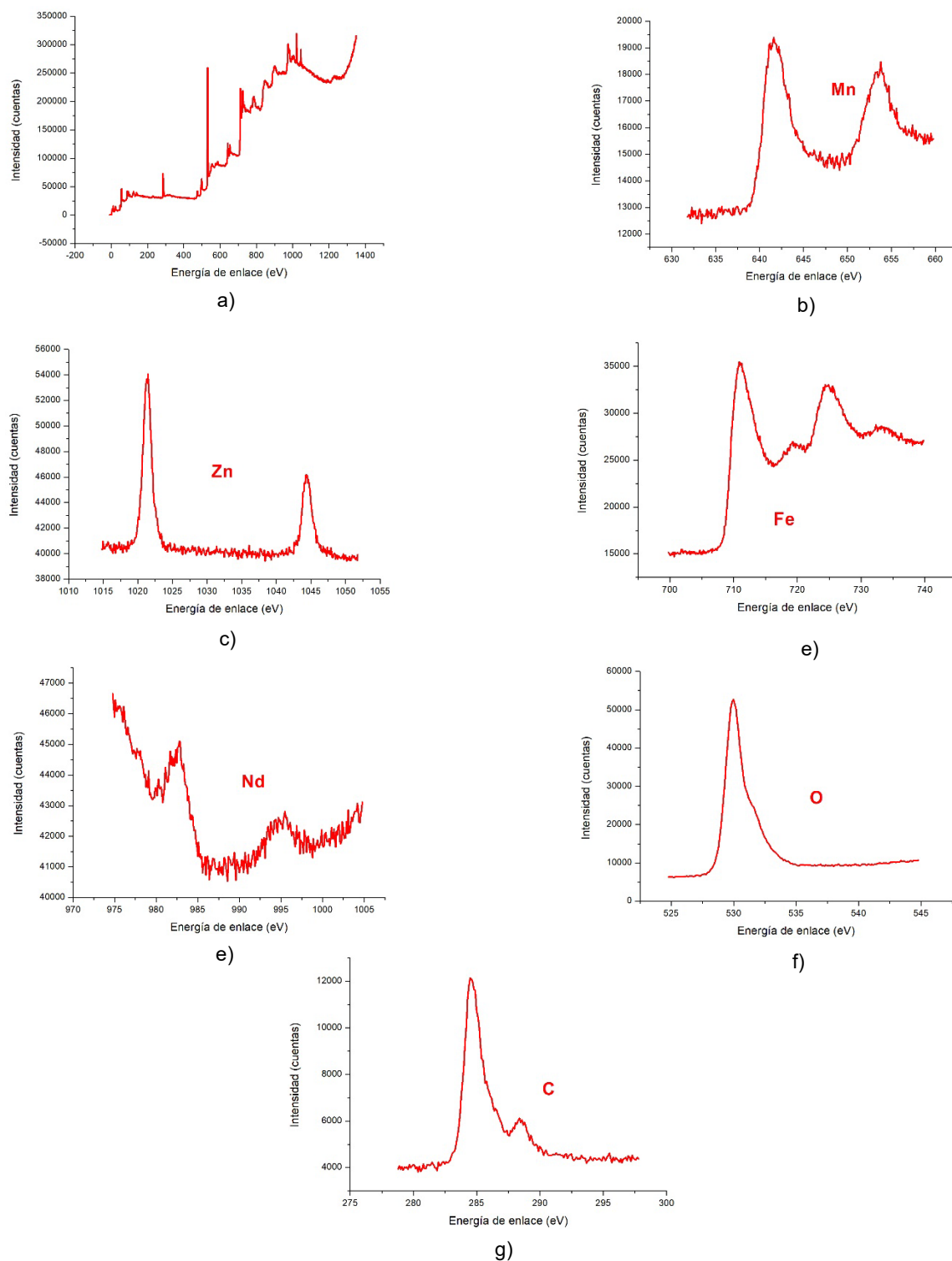


Figura 65. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s a) general, b) Mn, c) Zn, d) Fe, e) Nd, f) O y g) OGr



Con respecto a los análisis de XPS, se cuenta con un análisis del compósito se tiene el del compósito OGr/Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, donde se observa lo siguiente en la *figura 65*. Observamos los espectros de XPS, de cada uno de los elementos que componen del compósito, donde se sabe el número de oxidación con el cual ha participado cada elemento dentro de la estructura. Para la región del manganeso se localizan, dos picos, uno a 640.9 eV, que se asigna Mn 2p<sub>3/2</sub> lo cual se asocia a con el estado de oxidación Mn<sup>+2</sup> y el pico que se encuentra a 654 eV, correspondientes a Mn 2p<sub>1/2</sub>, y estado de oxidación Mn<sup>3+</sup> por lo que se tiene preferencia por el estado de oxidación 2+, ubicado en los sitios tetraédricos. De acuerdo con los resultados en la región del zinc, se ubica un pico principal se encuentra a 1021 eV y uno más se encuentra a 1045 aproximadamente, correspondientes de a Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub> predominando así el estado de oxidación Zn<sup>2+</sup>, ocupando el sitio tetraédrico de la estructura tipo espinela. En la imagen..., se tiene al Fe, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía Fe 2p<sub>3/2</sub> y un segundo pico, que se identifica con el nivel Fe 2p<sub>1/2</sub>, en conjunto con otra señal satélite. El pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se asocian al hierro con un estado de oxidación 3+ (Fe<sup>3+</sup>), acorde con el estado. Los iones metálicos en la estructura espinela ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente pueden exhibir contribuciones debidas a ello. En este sentido, la señal Fe 2p<sub>3/2</sub> con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones Fe<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos, mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones Fe<sup>3+</sup> que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura espinela. Pasando a la región de Neodimio que se encuentra a 983 eV, la señal más pronunciada y su segundo pico ubicado en 995 eV, donde sus señales son Nd 3d<sub>5/2</sub> y Nd 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente corresponde a la valencia 3+ de Neodimio, lo cual indica que verdaderamente el Nd está sustituyendo algunos cationes de hierro en sitios octaédricos de dicha estructura. Se analizaron también los resultados de XPS del oxígeno teniendo su pico característico en en 530 eV con el nivel de energía O 1s. Su de convolución da lugar a tres señales, atribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M oxígeno enlazado al metal). Y por último se analizó la región del material grefénico, está indicado por su elemento Carbono, este caso es el OGr y, el cual se sabe tiene una estructura bidimensional con el espesor del tamaño de un átomo; en el XPS, se indica claramente cuatro componentes que corresponden a átomos de carbono de diferentes grupos funcionales: el anillo C no oxigenado, el enlace C en C – O, el carbonilo C = O y el carbono carboxilato (O – C = O), pero con intensidades pico mucho más pequeñas en comparación si se tuviese OG, haciendo que el pico C-C (aproximadamente 530 eV) sea predominante.

#### 4.4. Propiedades magnéticas

Por último, una vez que se conoció más sobre la estructura cristalográfica y morfología de las partículas sintetizadas por las dos rutas seleccionadas, se tomaron medidas magnéticas para conocer las propiedades magnéticas de acuerdo con lo establecido por los objetivos. Se realizó una comparación de la magnetización de saturación de los compuestos seleccionados mediante el análisis de las curvas de histéresis a diferentes temperaturas.

##### 4.4.1. Propiedades magnéticas de OGr/Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>

En las *figuras 66 y 67* se observan las curvas de histéresis medidas en la ferrita Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> y el compuesto, OGr/Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> donde se realizaron 2 medidas a diferentes temperaturas que fueron 2 K y 300 K, para el compuesto solo se midió a 300 K. Se observa que a 2K el compuesto tiene un comportamiento ferromagnético debido a la reducción de la energía de agitación térmica, provocando así que el ordenamiento en los momentos magnéticos del compuesto sea mayor, otorgando una mayor interacción entre cada partícula provocando una alineación hacia una dirección, dando como resultado una elevada magnetización, 54.31 emu/g.

Cuando se aumenta la temperatura hasta 300 K los materiales tienden a otro comportamiento magnético, estos materiales ya no presentan histéresis magnética debido a que presentan un comportamiento paramagnético, su característica principal es que se presenta una línea recta al medir la magnetización en contra del campo en ambos sentidos, como se sabe que la energía de anisotropía es sumamente menor a comparación con la energía térmica resultando en un total desorden de los momentos magnéticos, por lo que se requerirá mucho campo magnético para poder alinear dichos momentos y obtener una magnetización neta en el material, lo cual se puede observar que a esa temperatura ya se sobre paso la temperatura de Curie, el cual es la transición de un comportamiento ferromagnético a un comportamiento paramagnético en el material.

Por otro lado, también se realizó el estudio de magnetización del compuesto el cual sirve para demostrar que se tiene el OGr, ya que la magnetización disminuyó al ya estar unidos de 22.62 a 19.42 emu/g.

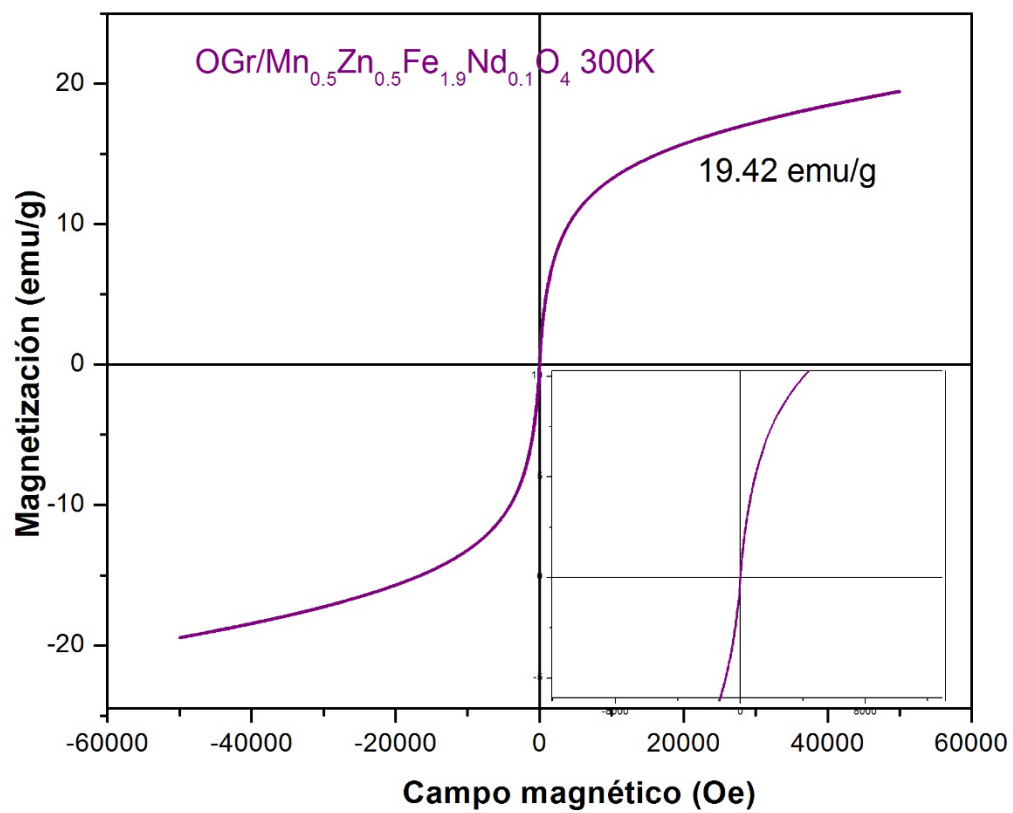


Figura 66. Curvas de histéresis de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$  a 2 y 300 K

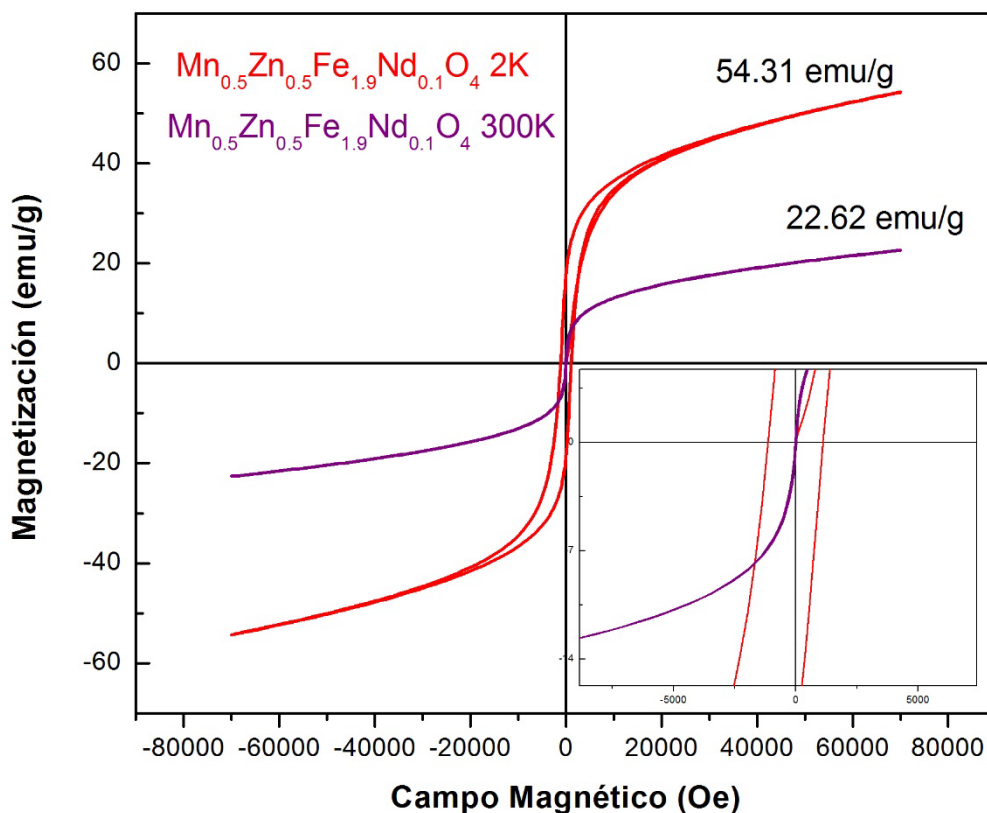


Figura 67. Curvas de histéresis de  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$  a 300 K

#### 4.4.2. Propiedades magnéticas de $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$

Se realizaron dos pruebas a 2 y 3 K, donde se observa que al estar a 2 K, la ferrita, sin el óxido de grafeno reducido presenta un comportamiento ferromagnético, por lo tanto tiene una magnetización alta que aproximadamente es de 39.33 emu/g, en cambio, cuando se tiene una temperatura a 300 K, esta ferrita al tener esa temperatura experimenta un comportamiento superparamagnético.

También se presenta la curva de histéresis del compuesto, donde la magnetización ha disminuido, debido a la presencia del óxido de grafeno reducido, y este carece de magnetismo, por ello se puede asegurar que tiene el compuesto de  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$ .

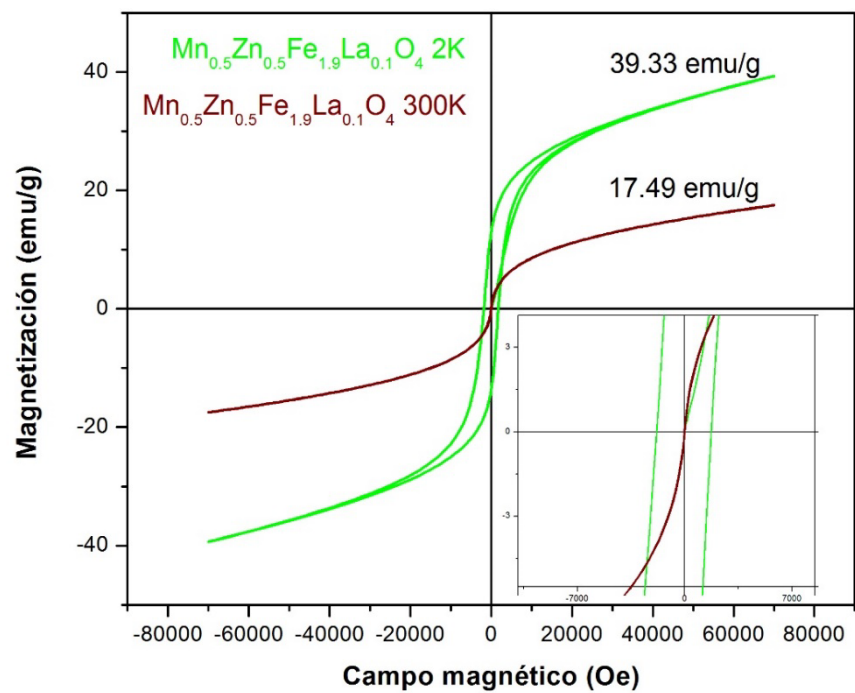


Figura 68. Curvas de histéresis de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$  a 2 y 300 K

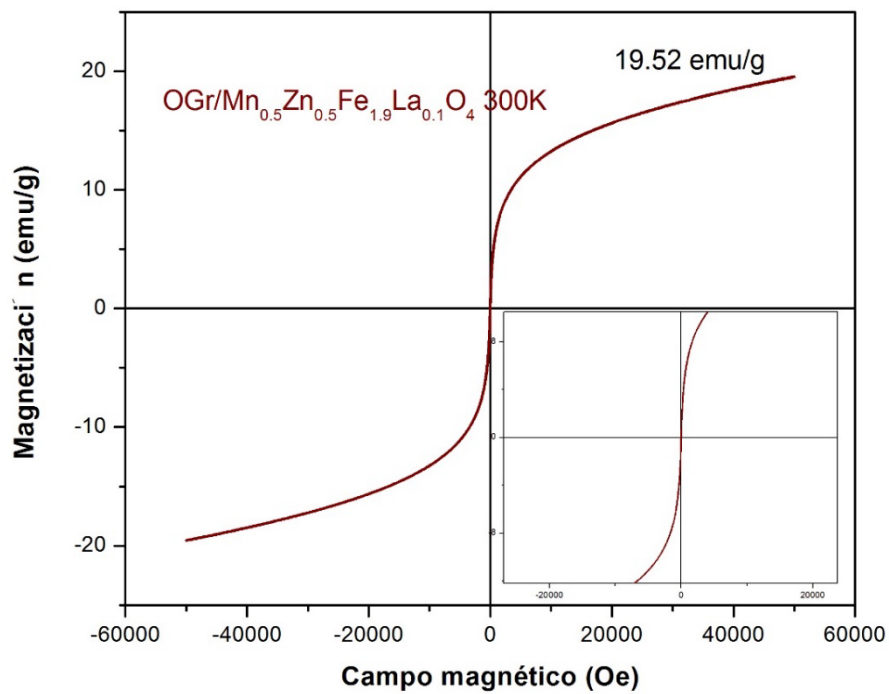


Figura 69. Curvas de histéresis de  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_4$  a 300 K

#### 4.4.3. Propiedades magnéticas de OGr/Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>

Para el compuesto con sustitución con praseodimio, de igual manera se realizaron a la ferrita, si el OGr, pruebas de magnetización a dos diferentes temperaturas que fueron 2 y 3 K, donde se observa que al tener una temperatura de 2 K se tiene una muy alta magnetización, esto es debido a la reducción de la energía de agitación térmica, provoca la cual provoca el ordenamiento en los momentos magnéticos y por ello muestra exhibe una magnetización de 70.07 emu/g y un comportamiento ferromagnético. Por otro lado al tener una temperatura de 300 K, pasa de ser un material ferromagnético a súpermagnético con una magnetización de 29.92 emu/g.

Con respecto a los resultados sobre el compuesto que se realizaron a 300 K, se tuvo una caída de magnetización muy grande, ya que de 29.92 emu/g, pasó a ser 19.61 emu/g, lo cual nos indica que en la síntesis se pudo haber pesado más de lo debido de OGr ya que al tener mayor cantidad de este, se pierde propiedad magnética.

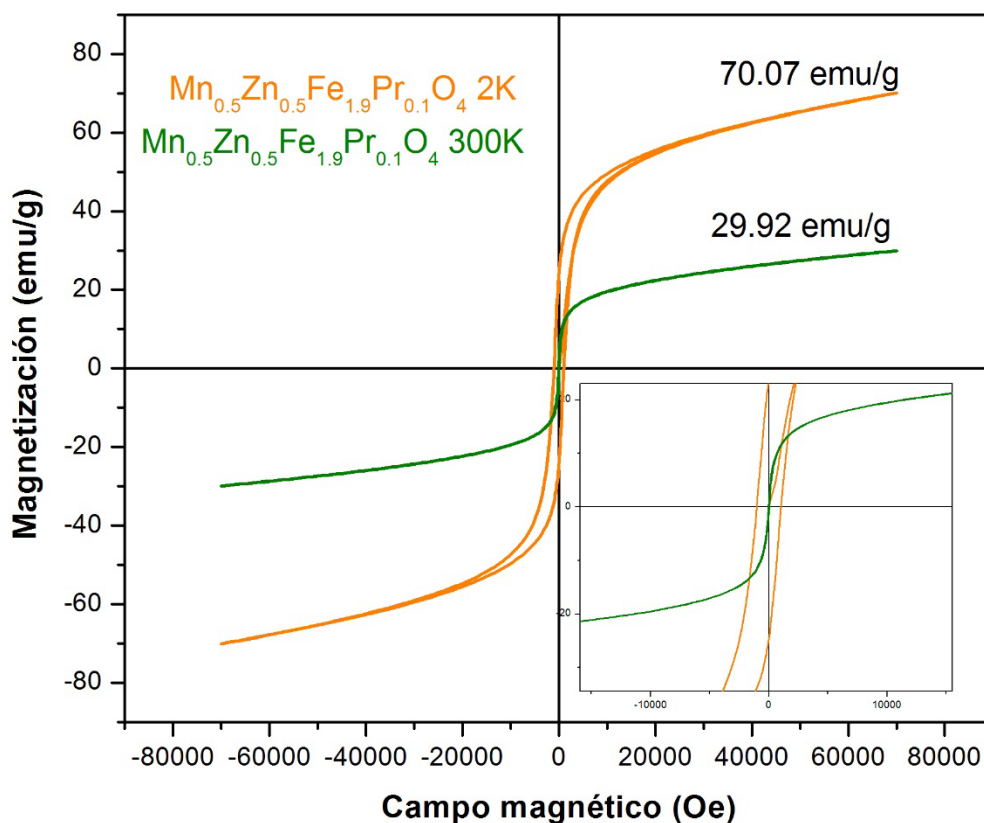


Figura 70. Curvas de histéresis de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$  a 2 y 300 K

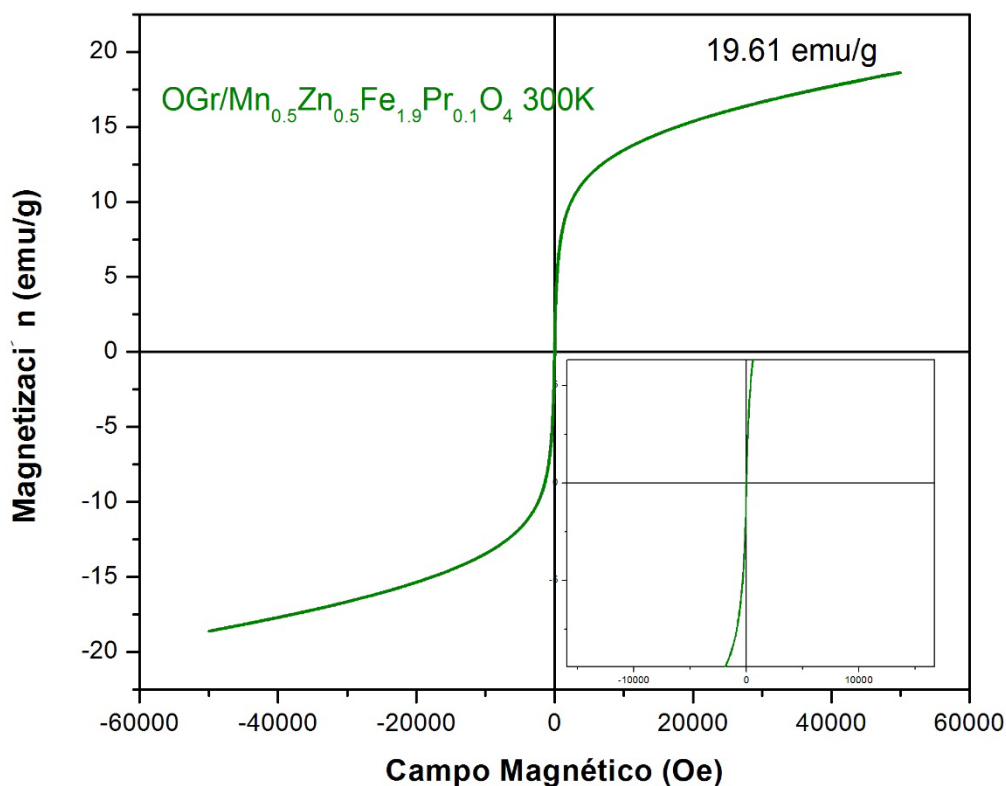


Figura 71. Curvas de histéresis de  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_4$  a 300 K

#### 4.4.4. Propiedades magnéticas de $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$

Así mismo también se tienen los resultados sobre la magnetización de la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  y el compuesto  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  de donde se obtuvieron resultados favorables, teniendo un comportamiento ferromagnético a 2 K, debido a la reducción de la energía de agitación térmica, provocando así que el ordenamiento en los momentos magnéticos del compuesto sea mayor, otorgando una mayor interacción entre cada partícula provocando una alineación hacia una dirección, dando como resultado una elevada magnetización de 51.78 emu/g, a 300 K, un comportamiento superparamagnético de 26.71 emu/g. Para el compuesto se tiene un comportamiento superparamagnético con una magnetización de 22.52 emu/g. Se observa que cuando la temperatura es elevada a 300 K el comportamiento magnético cambia en los compuestos, ya que al aumentar la energía de agitación térmica esto provoca pérdidas en la magnetización por el efecto de desmagnetización térmica que sufren los materiales.

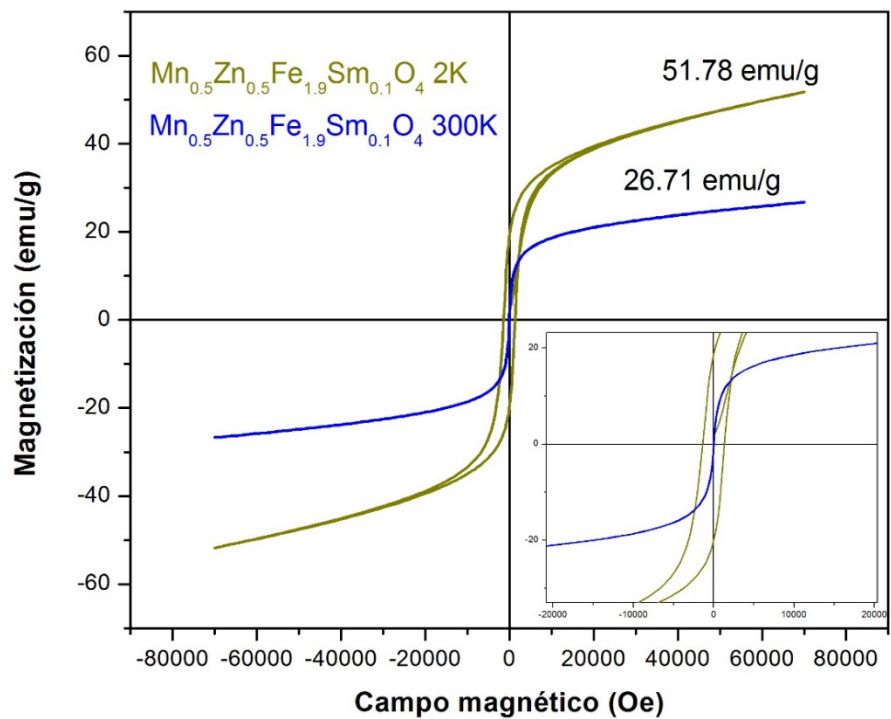


Figura 72. Curvas de histéresis de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  a 2 y 300 K

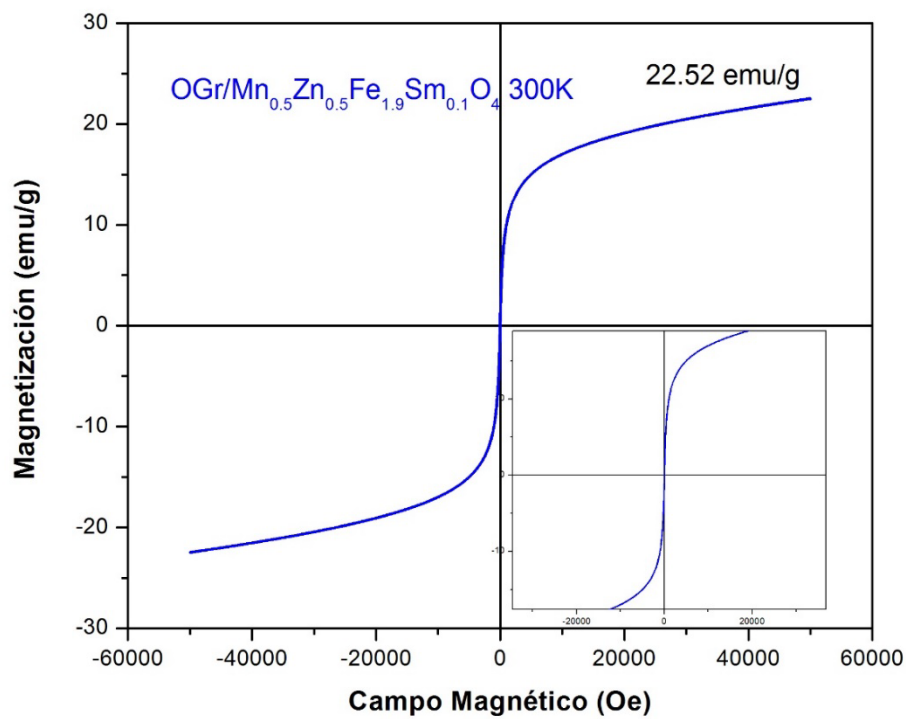


Figura 73. Curva de histéresis de  $\text{OGr/Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  a 300 K



## 5. Conclusiones

---

- Es posible obtener nanopartículas con estructura tipo espinela con la estequiometría  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm) mediante la reacción de combustión usando glicina como combustible.
- Se obtuvieron conglomerados con partículas de tamaño promedio de 50 nm, el cual se encuentra en el promedio de tamaño para ser aplicadas en biomedicina.
- La relación de combustible-nitrato, tiene un papel muy importante para que se lleve a cabo de manera adecuada la reacción por combustión ya que según sea la relación estequiométrica, será favorecida la formación de fases secundarias o la fase cristalina esperada, como en las relaciones 1:1 y 1:1.2.
- Para la reacción de combustión se confirma que, para lograr la estructura espinela deseada, en cada una de las ferritas se necesitó temperaturas de 600°C para la síntesis de combustión, seguida de una molienda y tratamientos térmicos a 600°C, pero con distintos tiempos para cada una de las ferritas.
- Se confirmó la sustitución de las tierras raras en cada una de las ferritas a través de las diversas técnicas de caracterización.
- La modificación de las propiedades magnéticas de las fueron modificadas de manera adecuada al sustituir las tierras raras por el hierro, se encontró que hasta el momento, la ferrita con sustitución de Nd, ha sido la que tiene mayor saturación de magnetización con 22.62 emu/g.
- El método de sonicación fue de gran ayuda para obtener los compósitos de OGr/ $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm)
- La relación estequiométrica propuesta de algunos de los compósitos no resultó del todo favorable, ya que se perdía gran parte de la magnetización, la cuales fueron menores a 20 emu/g

## 6. Recomendaciones

---

- Para que se obtengan partículas de un menor tamaño y tratar de no tener ese conglomerado, se recomienda el uso de un surfactante dentro de las síntesis de combustión, además esto ayudaría también a tener mayor magnetización
- De igual manera se podría realizar una sustitución más pequeña de las tierras raras para observar qué mejorías habría dentro de la magnetización, ya que la literatura menciona que mientras más grande la sustitución, se corre el riesgo de perder las propiedades magnéticas
- Realizar un recubrimiento con biopolímero para mejorar la dispersión entre las partículas y aumentar la biocompatibilidad de los compuestos.
- Realizar estudios aplicativos a biomedicina para corroborar que estos compuestos sirvan en un futuro
- Los compuestos elaborados pueden tener varias aplicaciones biomédicas, tal como sistemas de liberación de fármacos guiados magnéticamente y como medios de contraste en resonancia magnética.
- Con respecto al óxido de grafeno reducido, podría usarse otro método para realizar una comparación con respecto al número de láminas y tamaños que se obtienen.
- Podría realizarse el OGr, utilizando un reductor con mayor biocompatibilidad para uso biomédico

## 7. Referencias

- [1] Harzali, H., Marzouki, A., Saida, F., Megriche, A., & Mgaidi, A. (2018). Structural, magnetic and optical properties of nanosized  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{R}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  (R=  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$ ) ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460, 89-94.
- [2] Josephine, B. A., Manikandan, A., Teresita, V. M., & Antony, S. A. (2016). Fundamental study of  $\text{LaMg}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites nano-photocatalysts: sol-gel synthesis, characterization and humidity sensing. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(5), 1590-1598.
- [3] Barathiraja, C., Manikandan, A., Mohideen, A. U., Jayasree, S., & Antony, S. A. (2016). Magnetically recyclable spinel  $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x= 0.0-0.5$ ) nano-photocatalysts: structural, morphological and opto-magnetic properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(2), 477-486.
- [4] Netzer, K., Jordakieva, G., Girard, A. M., Budinsky, A. C., Pilger, A., Richter, L., ... & Ertl, P. (2018). Next-Generation Magnetic Nanocomposites: Cytotoxic and Genotoxic Effects of Coated and Uncoated Ferric Cobalt Boron (FeCoB) Nanoparticles In Vitro. *Basic & clinical pharmacology & toxicology*, 122(3), 355-363.
- [5] Hedayatnasab, Z., Abnisa, F., & Daud, W. M. A. W. (2017). Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Materials & Design*, 123, 174-196.
- [6] Peng, E., Choo, E. S. G., Chandrasekharan, P., Yang, C. T., Ding, J., Chuang, K. H., & Xue, J. M. (2012). Synthesis of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for biomedical applications. *Small*, 8(23), 3620-3630.
- [7] Biehl, P., Von der L  he, M., Dutz, S., & Schacher, F. H. (2018). Synthesis, characterization, and applications of magnetic nanoparticles featuring polyzwitterionic coatings. *Polymers*, 10(1), 91.
- [8] Fernández, K. C. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nanop  rticulas Magnéticas* (Doctoral dissertation, Tesis de D. Sc, UNAM, México).
- [9] Roca, A. G. (2010). *Preparación de nanop  rticulas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina* (Doctoral dissertation, Tesis de D. Sc, UCM, España).
- [10] Martínez Soler, G. I. (2011). Diseño de nanosistemas poliméricos sensibles a estímulos magnéticos para el tratamiento del cáncer. Granada: Universidad de Granada.
- [11] Mathew, D. S., & Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical engineering journal*, 129(1-3), 51-65.

- [12] Salcedo Rodríguez, K. L. (2017). *Multicapas de óxidos magnéticos con diversas aplicaciones a la espintrónica* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- [13] Noval, V. E., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42-59.
- [14] Ferreira, T. A. S., Waerenborgh, J. C., Mendonça, M. H. R. M., Nunes, M. R., & Costa, F. M. (2003). Structural and morphological characterization of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sciences*, 5(2), 383-392.
- [15] Lee, B., Gadow, R., & Mitic, V. (Eds.). (2017). *Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference*. Springer.
- [16] Ebrahimisadr, S., Aslibeiki, B., & Asadi, R. (2018). Magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles: The effect of concentration. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 549, 119-121.
- [17] Sontu, U. B., & Chou, F. C. (2018). Temperature dependent and applied field strength dependent magnetic study of cobalt nickel ferrite nano particles: Synthesized by an environmentally benign method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452, 398-406.
- [18] Nebot Diaz, I. (2001). Estudio y Caracterización de Compuestos Tipo Espinela  $\text{MIIAl}_2\text{O}_4$ , mediante Rutas de Síntesis no Convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica.
- [19] Mameli, V. (2016). Colloidal  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -based nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia.
- [20] Jiles, D. (2015). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press.
- [21] Ballhausen, C. A., & Gray, H. B. (2006). *Molecular orbital theory: an introductory lecture note and reprint volume*. WA Benjamin, Inc..
- [22] Curiale, C. (2008). *Nanohilos y nanotubos magnéticos: Preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Cuyo).
- [23] Pradipto, A. M., Yakushiji, K., Ham, W. S., Kim, S., Shiota, Y., Moriyama, T., ... & Ono, T. (2019). Enhanced perpendicular magnetocrystalline anisotropy energy in an artificial magnetic material with bulk spin-momentum coupling. *Physical Review B*, 99(18), 180410.
- [24] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2011). *Ciencia e ingeniería de materiales*. EUA: Cengage learning.
- [25] Mackay, R. A., & Henderson, W. (2017). *Introduction to modern inorganic chemistry*. CRC Press.
- [26] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.

- [27] Maxwell, R. (2011). Curso Multimedia de electromagnetismo. Vigo, España: univervsidad de Vigo. Recuperado de: [http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web\\_electromagnetismo/magnetismo\\_materiales.htm](http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm)
- [28] González, M. G., Perez, L. I., Santiago, G. D., & Veiras, F. E. (2017). Materiales ferromagnéticos: “¿ Cómo es eso que el vector H se da vuelta?”. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 39(2).
- [29] González-Viñas, W., & Mancini, H. L. (2003). *Ciencia de los materiales*. Barcelona: Ariel.
- [30] Jungwirth, T., Marti, X., Wadley, P., & Wunderlich, J. (2016). Antiferromagnetic spintronics. *Nature nanotechnology*, 11(3), 231.
- [31] Givord, D. (2001). Introduction to magnetism and magnetic materials. In *Magnetism and Synchrotron Radiation* (pp. 3-23). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [32] Jimeno, S. G. (2013). *Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas* (Doctoral dissertation, Universitat de Barcelona).
- [33] Herzer, G. (2013). Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Materialia*, 61(3), 718-734.
- [34] Callen, E., Liu, Y. J., & Cullen, J. R. (1977). Initial magnetization, remanence, and coercivity of the random anisotropy amorphous ferromagnet. *Physical Review B*, 16(1), 263.
- [35] Hrouda, F., Gilder, S., Wack, M., & Ježek, J. (2018). Diverse response of paramagnetic and ferromagnetic minerals to deformation from Intra-Carpathian Palaeogene sedimentary rocks: Comparison of magnetic susceptibility and magnetic remanence anisotropies. *Journal of Structural Geology*, 113, 217-224.
- [36] Straka, L., Fekete, L., Rameš, M., Belas, E., & Heczko, O. (2019). Magnetic coercivity control by heat treatment in Heusler Ni–Mn–Ga (–B) single crystals. *Acta Materialia*, 169, 109-121.
- [37] Huber, C., Sepehri-Amin, H., Goertler, M., Groenefeld, M., Teliban, I., Hono, K., & Suess, D. (2019). Coercivity enhancement of selective laser sintered NdFeB magnets by grain boundary infiltration. *Acta Materialia*, 172, 66-71.
- [38] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., ... & Geim, A. K. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817), 1379-1379.
- [39] Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., & Bielawski, C. W. (2010). From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9336-9344.
- [40] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [41] Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3157-3180.

- [42] Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., ... & Kim, K. S. (2012). Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6156-6214.
- [43] Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Ghasemi, Y., Amani, A. M., Babapoor, A., & Arjmand, O. (2019). Applications of graphene oxide in case of nanomedicines and nanocarriers for biomolecules: review study. *Drug metabolism reviews*, 51(1), 12-41.
- [44] Han, S., Sun, J., He, S., Tang, M., & Chai, R. (2019). The application of graphene-based biomaterials in biomedicine. *American journal of translational research*, 11(6), 3246.
- [45] Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., ... & Siaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210.
- [46] Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., ... & Xiang, D. (2009). Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 15(1-3), 53-56.
- [47] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Boland, J. J. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9), 563.
- [48] Morgan, L., Chafe, W., Mendenhall, W., & Marcus, R. (1988). Hyperfractionation of whole-abdomen radiation therapy: Salvage treatment of persistent ovarian carcinoma following chemotherapy. *Gynecologic oncology*, 31(1), 122-134.
- [49] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., ... & Duesberg, G. S. (2009). Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3611-3620.
- [50] Castro Beltrán, A. (2013). *Modificación del óxido de grafeno reducido en medio acuoso con polielectrolitos y surfactantes para la obtención de dispersiones estables y nanocompositos poliméricos* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- [51] Singh, R. K., Kumar, R., & Singh, D. P. (2016). Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC advances*, 6(69), 64993-65011.
- [52] Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Gutiérrez, M. D., ... & Menéndez, R. (2013). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon*, 52, 476-485.

- [53] Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A. L., Zhong, Y., & Loh, K. P. (2009). Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950-2956.
- [54] Adak, N. C., Chhetri, S., Kuila, T., Murmu, N. C., Samanta, P., & Lee, J. H. (2018). Effects of hydrazine reduced graphene oxide on the inter-laminar fracture toughness of woven carbon fiber/epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 149, 22-30.
- [55] De Silva, K. K. H., Huang, H. H., & Yoshimura, M. (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338-346.
- [56] Cardoso, V. F., Francesko, A., Ribeiro, C., Bañobre-López, M., Martins, P., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced healthcare materials*, 7(5), 1700845.
- [57] Yadav, N., Kumar, A., Rana, P. S., Rana, D. S., Arora, M., & Pant, R. P. (2015). Finite size effect on  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 41(7), 8623-8629.
- [58] Bifa, J. I., Changan, T. I. A. N., ZHANG, Q., Dongdong, J. I., Jie, Y. A. N. G., Jinsong, X. I. E., & Jingyu, S. I. (2016). Magnetic properties of samarium and gadolinium co-doping Mn-Zn ferrites obtained by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Rare Earths*, 34(10), 1017-1023.
- [59] Naik, P. P., Tangsali, R. B., Meena, S. S., & Yusuf, S. M. (2017). Influence of rare earth ( $\text{Nd}^{+3}$ ) doping on structural and magnetic properties of nanocrystalline manganese-zinc ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 191, 215-224.
- [60] Rana, A., Kumar, V., Thakur, O. P., & Banerjee, A. (2018). Nano-size Analysis through Magnetization Data for Developed  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Fe, Gd, La, Sm}$ ). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(2), 463-466.
- [61] Jadhav, S. V., Kim, B. M., Lee, H. Y., Im, I. C., Rokade, A. A., Park, S. S., ... & Lee, S. H. (2018). Induction heating and in vitro cytotoxicity studies of  $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for self-controlled magnetic particle hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 282-291.
- [62] Rani, G. P. J., Saravanan, J., Sheet, S., Rajan, M. A. J., Lee, Y. S., & Balasubramani, A. (2018). The Sensitive and Selective Enzyme-Free Electrochemical  $\text{H}_2\text{O}_2$  Sensor Based on rGO/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposite. *Electrocatalysis*, 9(1), 102-112.
- [63] L. P. Lingamdinne, I. S. Kim, J. H. Ha, Y. Y. Chang, J. R. Koduru, and J. K. Yang. (2017). “Enhanced adsorption removal of  $\text{Pb(II)}$  and  $\text{Cr(III)}$  by using nickel ferrite-reduced graphene oxide nanocomposite,” *Metals (Basel)*., vol. 7, no. 6, 2017.
- [64] Saravanan, M., & TC, S. G. (2017). Enhanced nonlinear optical absorption and optical limiting properties of superparamagnetic spinel zinc ferrite decorated reduced graphene oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, 392, 904-911.

- [65] Warsi, M. F., Latif, A., Ajmal, S., Shahid, M., Malik, A. S., Khan, M. A., ... & Aboud, M. F. A. (2017).  $Mg_{0.8}Ca_{0.2}Nd_xFe_{2-x}O_4$ -graphene nano-heterostructures for various potential applications. *Synthetic Metals*, 232, 8-16
- [66] Mallick, A., Mahapatra, A. S., Mitra, A., Greneche, J. M., Ningthoujam, R. S., & Chakrabarti, P. K. (2018). Magnetic properties and bio-medical applications in hyperthermia of lithium zinc ferrite nanoparticles integrated with reduced graphene oxide. *Journal of Applied Physics*, 123(5), 055103.
- [67] Gupta, J., Prakash, A., Jaiswal, M. K., Agarrwal, A., & Bahadur, D. (2018). Superparamagnetic iron oxide-reduced graphene oxide nanohybrid-a vehicle for targeted drug delivery and hyperthermia treatment of cancer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 448, 332-338.
- [68] Giraldo, A. V. (2008). El diseño y modelamiento de materiales. *Dyna*, 75(156), 251-269.
- [69] A. Mariana Balu.( 2012). "Nano particulas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de alto valor añadido (Doctoral dissertation, Tesis de D. Sc, UC, Argentina).
- [70] Cabrera García, A. (2019). *Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados basados en redes organometálicas con aplicaciones biomédicas* (Doctoral dissertation Tesis de D. Sc, UPV, España).
- [71] Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 5(2), 656-696.
- [72] Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng* (Vol. 263, p. 032019).
- [73] Frikha, K., Limousy, L., Bouaziz, J., Bennici, S., Chaari, K., & Jeguirim, M. (2019). Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 206-219.
- [74] Inbaraj, D. J., Chandran, B., & Mangalaraj, C. (2019). Synthesis of  $CoFe_2O_4$  and  $CoFe_2O_4/g-C_3N_4$  nanocomposite via honey mediated sol-gel auto combustion method and hydrothermal method with enhanced photocatalytic and efficient  $Pb^{+2}$  adsorption property. *Materials Research Express*, 6(5), 055501.
- [75] Escobar, O Flor. (2015). *Propiedades de luminiscencia térmicamente estimulada de nanofósforos de óxido de zinc obtenidos mediante el método de síntesis por solución en combustión basado en glicina* (Master's thesis, universidad de sonora, México).
- [76] Deganello, F., & Tyagi, A. K. (2018). Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(2), 23-61.
- [77] Maleki, A., Hosseini, N., & Taherizadeh, A. (2018). Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process. *Ceramics International*, 44(7), 8576-8581.



- [78] A. K. Geim. (2009). Graphene: status and prospects A. K. Geim Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, Manchester, UK, *Prospects*, no. 6, pp. 1–8,
- [79] Yazyev, O. V. (2010). Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 73(5), 056501.
- [80] D. Chen *et al.* (2015). “Reduced graphene oxide-based nanocomposites: Synthesis, characterization and applications,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 2078–2078,
- [81] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
- [82] Zhong, L., & Yun, K. (2015). Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and antibacterial properties. *International journal of nanomedicine*, 10(Spec Iss), 79.
- [83] Aguirre Yagüe, F. (2015). Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura (Doctoral dissertation Tesis de D. Sc, UPV, País Vasco).
- [84] Mohan, V. B., Nieuwoudt, M., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. (2017). Quantification and analysis of Raman spectra of graphene materials. *Graphene Technology*, 2(3-4), 47-62.
- [85] Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *Aip Advances*, 2(3), 032183.

# APÉNDICES

# Apéndice A

---

## Mejoramiento del tamaño de nanopartículas

### Introducción

La nanomedicina, ciencia considerada dentro del campo de la nanobiotecnología con aplicaciones directas en medicina, se define como la ciencia y la tecnología utilizada para el diseño y evaluación de sistemas complejos, a escala nanométrica, formados por al menos dos componentes, uno de los cuales es el principio activo o molécula biológicamente activa y, el segundo, es el propio sistema que permite una función especial relacionada con el diagnóstico, tratamiento, o prevención de una enfermedad. Estas nanopartículas incluyen componentes activos u objetos en el rango comprendido desde un nanómetro hasta aproximadamente 50 nanómetros, para que puedan considerarse para aplicaciones biomédicas [1].

Debido a las consideraciones que se debe tener sobre el tamaño de las nanopartículas, es necesario buscar los métodos de síntesis que más se adecuen a la aplicación que se le quiere por tanto se debe que el tamaño de las nanopartículas sea controlable, estables, y con una estrecha distribución de tamaños. Algunos de los métodos incluyen la co-precipitación, la microemulsión, la descomposición térmica, la deposición química de vapor, la síntesis por pirolisis, combustión etc [2].

Otra de las formas para el mejoramiento del tamaño de las nanopartículas es el uso de un surfactante. La ruta de síntesis por surfactante permite un control excepcional sobre el crecimiento de las nanopartículas de óxidos metálicos, llevando a muestras perfectamente monodispersas en su mayoría. La capacidad del surfactante para limitar la superficie de las nanopartículas, algunas veces combinada con la selectividad hacia caras cristalinas específicas, proporciona ventajas como control en la forma, baja tendencia en la aglomeración, buena dispersión en solventes orgánicos y el potencial para adaptar las propiedades superficiales.

### Metodología

Se preparó la ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  usando el método de síntesis de combustión en teniendo como precursores las sales metálicas  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  y  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  que se pesarán en cantidades estequiométricas, la glicina utilizada como combustible y un surfactante  $C_{19}H_{42}BrN$  Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para el mejoramiento del tamaño de partícula, con una relación estequiométrica de 1:0.8:0.1 de nitratos, combustible y surfactante, respectivamente. Todas las sales metálicas y la glicina se disolvieron en agua destilada para obtener una solución, además se agregó un surfactante y se sometió a cierta temperatura para obtener una reducción de volumen. Después se llevó a calentamiento convencional en una mufla hasta que se desencadenó la autocombustión. La temperatura en esta etapa posiblemente se acerque a un valor máximo de aproximadamente 650 a 700 °C. En comparación con la metodología anterior, al usar el surfactante ya no se necesitó un tratamiento térmico posterior.



Figura 1. Síntesis por combustión de ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  con glicina como combustible y CTAB como surfactante

## Resultados

Al realizarse la síntesis con una de las ferritas ya propuestas en la investigación de tesis, se probaron diferentes estequiometrías hasta encontrar la mejor, en este caso se probaron las siguientes estequiometrías de nitratos, combustible y surfactante, respectivamente.

- 1:0.8:0.1
- 1:0.8:0.075
- 1:0.8:0.05
- 1:0.8:0.02

Al probar cada una de las opciones, se encontró que la síntesis con las se obtuvieron mejores resultados fue la estequiometría 1:0.8:0.1, ya que se obtienen tamaño de cristalito más pequeños en comparación de la síntesis de combustión sin usar un surfactante.

El difractograma de rayos X, demuestra que de igual manera, que con la síntesis sin surfactante se obtiene la estructura tipo espinela, con cada una de las señales correspondientes de esta estructura, la diferencia es que se tienen tamaños de cristalito más pequeños (3.8 nm), lo cual se puede apreciar a simple vista, con la anchura de las señales de difracción en la imagen 2.

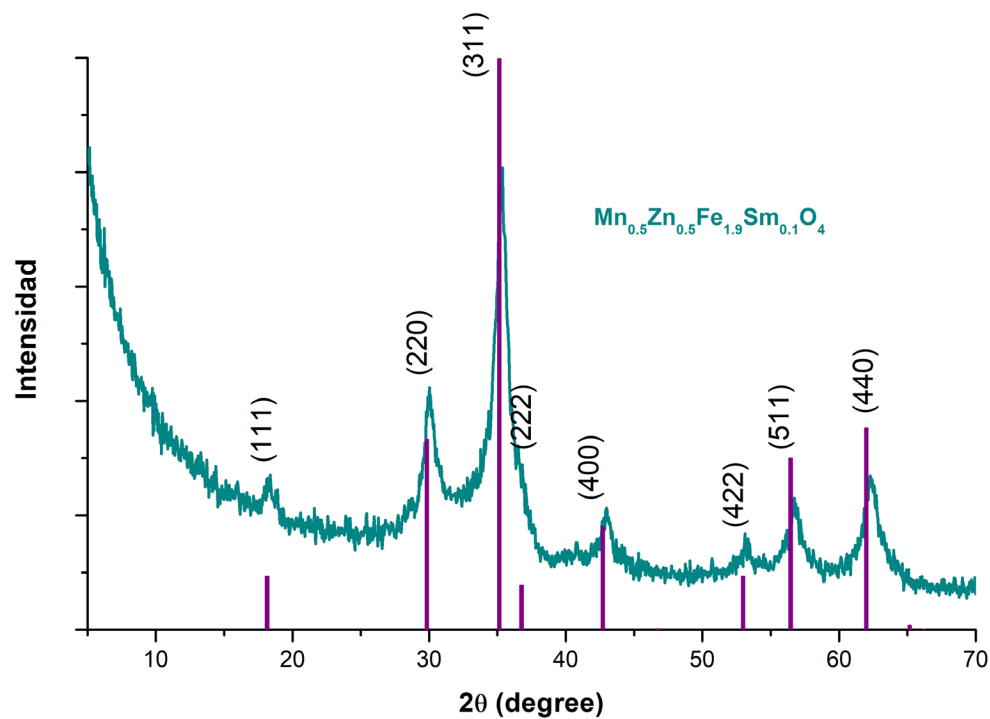
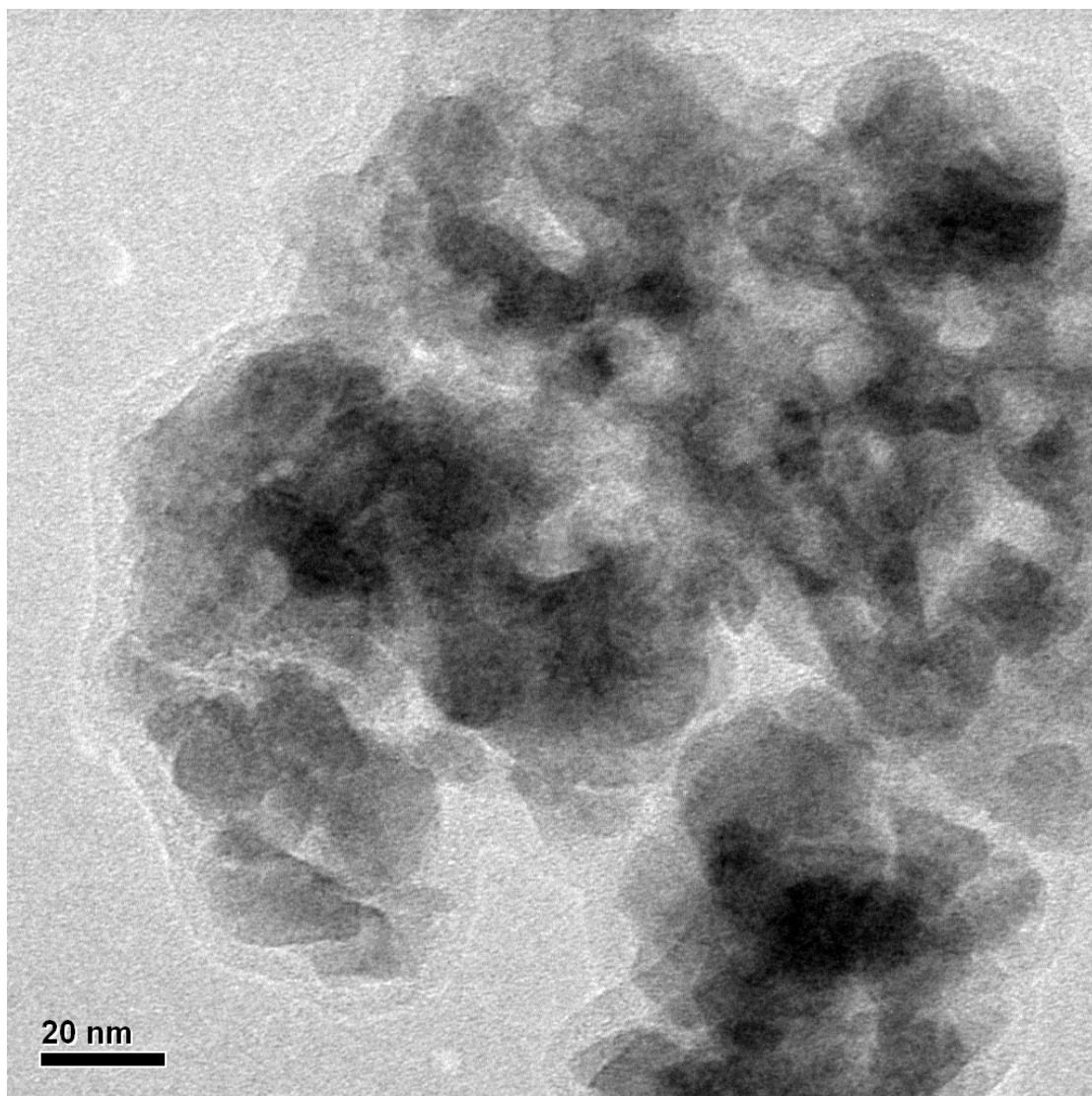


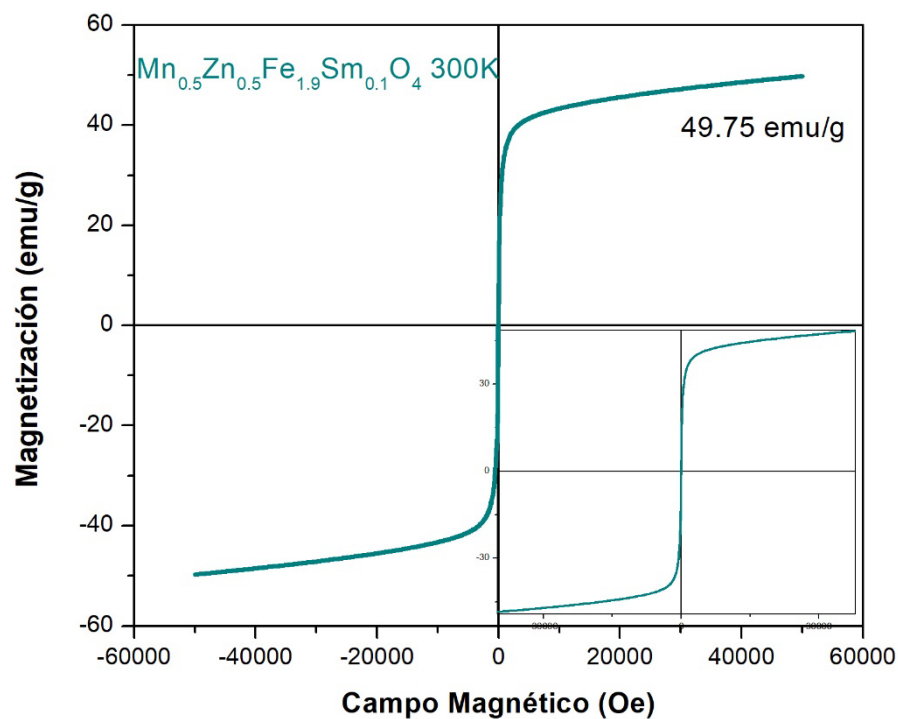
Figura 2. Difractograma de DRX de una muestra de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$  obtenida por síntesis de combustión a 600 °C

Por otro lado se tienen las imágenes TEM donde se puede ver donde se aprecia un conglomerado pero con partículas más pequeñas que las que ya se habían obtenido antes. Se tenían tamaños aproximados de 50 nm, en cambio al hacer este cambio en la metodología se tienen mejores tamaños de partículas, que podrían aplicarse en biomedicina.



*Figura 3. Imagen TEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  por síntesis de combustión*

También se tiene como resultado que al mejorar el tamaño también aumenta la saturación de magnetización, donde se obtuvo de casi 50 emu/ en comparación con las primeras pruebas sin usar un surfactante



a)

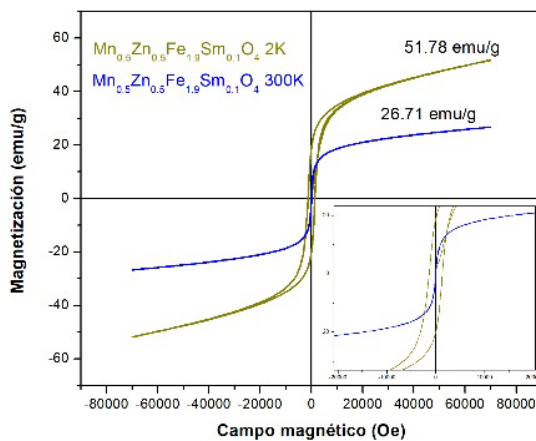


Figura 4 a) Curva de histéresis de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  a 300 K con CTAB b) Curva de histéresis de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  a 300 K sin CTAB

Por otro lado también se tienen resultados de FTIR de las ferritas en la cual se puede observar que aún quedan algunos restos orgánicos, procedentes del CTAB, que no alcanzó a reaccionar y se muestran en un rango de 500 a 300  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas características de los sitios de las ferritas.

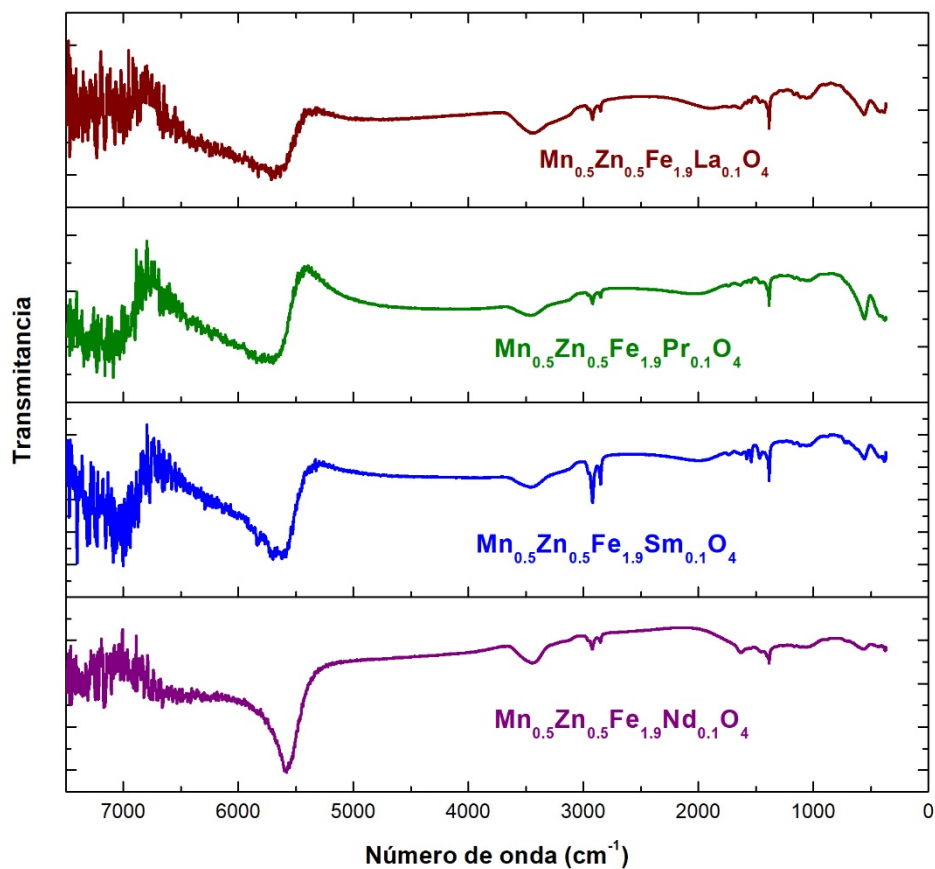


Figura 5. Espectros de FTIR de las ferritas  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{TR}_{0.1}\text{O}_4$  ( $\text{TR} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  y  $\text{Sm}$ ) realizadas por el método de combustión con el uso de CTAB como surfactante



## Apéndice B

---

### Estudio de pH y recubrimiento de nanopartículas para favorecer la biocompatibilidad

#### Introducción

Actualmente se tiene la necesidad de producir nanopartículas con el tamaño, la forma y que estas sean monodispersas, para aplicaciones biomédicas, ya que es de suma importancia que sean biocompatibles. El recubrimiento de las nanopartículas (NP) es una estrategia para prevenir o reducir la toxicidad y los efectos secundarios tóxicos no deseados dentro del cuerpo. No obstante, la biofuncionalización de las nanopartículas magnéticas (NPM) no sólo está dirigida a mejorar la biocompatibilidad con las células, sino también a modificar los procesos de interacción celular, la fármaco-cinética y la biodistribución. Con el tiempo de residencia de NP de óxido de hierro en circulación puede duplicarse mediante una simple funcionalización con un polímero "sigiloso", por ejemplo el polietilenglicol (PEG), mientras que al mismo tiempo puede reducirse la acumulación de partículas en diferentes órganos [3].

Las capas funcionales que recubren los núcleos de NPM tienen como objetivo proteger los agentes terapéuticos y de ataque durante la circulación en el cuerpo, mejorar su eficiencia de entrega y evitar la acumulación indeseada en órganos importantes. La superficie de las nanopartículas magnéticas puede diseñarse para que presenten una multifuncionalidad que combine, por ejemplo, la prevención, el diagnóstico y el tratamiento de enfermedades. Las propiedades intrínsecas de estas permiten el control externo y la orientación de las células/tejidos deseados a través del núcleo magnético, que, al mismo tiempo, también podría explorarse como un agente de contraste para la resonancia magnética. Por otro lado, un recubrimiento biocompatible proporciona un efecto terapéutico. Si se imparte una carga superficial a estas nanoestructuras, puede contribuir aún más a la estabilidad coloidal, el tiempo de circulación, la captación celular y/o la no toxicidad [4].

La mayoría de los MNP no modificadas, muestran una baja estabilidad y forman fácilmente puertos de agregación, lo que afecta negativamente al área de superficie reactiva, la biodisponibilidad y la toxicidad. Las modificaciones de la superficie están dirigidas a aumentar la estabilidad y proporcionar grupos funcionales; sin embargo, esto también puede conducir a una disminución de la respuesta magnética debido al grosor de la capa. Los recubrimientos superficiales más estudiados están basados en polímeros, incluyendo el dextrano y sus derivados, copolímeros PEG, proteínas y recubrimientos inorgánicos como oro y plata [5].

El dextrano fue el primer biopolímero investigado extensamente para recubrir NPM para contraste de imágenes por resonancia magnética, estudiado, entre otros, en modelos animales experimentales y en humanos. De manera similar a la PEG, el dextrano permite propiedades de circulación prolongada para la entrega sistémica de NP de óxido de hierro con tasas de acumulación adecuadas, para la detección de tumores con resonancia magnética nuclear.

## Metodología

Se hicieron estudios con varios reactivos examinar cuál era el mejor para este tipo de nanopartículas, utilizando ácido cítrico, ácido oleico, polivinil alcohol y dextrano

Previo a esto se realizó un estudio de pH, que fue desde 2 hasta el hasta 11.5, para observar la estabilidad coloidal, utilizando como solvente, agua, previo a los recubrimientos, resultando ser mejor para el sistema  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR= La, Pr, Nd y Sm), pH de entre 5 y 7, para que se diera la formación de un coloide estable por un determinado tiempo

### *Recubrimiento con ácido cítrico*

Al usar el ácido cítrico se hicieron dos pruebas, una utilizando agua y otra con etanol, como solvente para disolver el ácido cítrico. Se pesó una cantidad de ácido cítrico, para después suspender en agua y etanol y ajustar el pH a 5.2, se agregaron las nanopartículas, seguido de una dispersión en el baño ultrasónico, para proseguir a calentar a 80 °C, con agitación. Al terminar esto se harán varios lavados, para eliminar el ácido cítrico de que no reaccionó con agua destilada y se recuperan estas nanopartículas por decantación magnética. Finalmente son secadas a 80 °C, en una estufa. Posteriormente cierta cantidad del polvo obtenido se le agregó agua para observar cuánto tiempo duraba su estabilidad coloidal.

### *Recubrimiento con ácido oleico*

Se agregó una cierta cantidad de ácido oleico en un vaso de precipitados con agua, seguido de la lenta adición de nanopartículas estando el vaso en un baño ultrasónico, seguido de un calentamiento y lavados con agua destilada, recuperando las nanopartículas por decantación magnética y secando los polvos.

### *Recubrimiento con dextran*

En un vaso de precipitados, se diluyeron 0.5 de NaOH en 2.5 ml de agua, para después agregar 200 mg de dextran en esta dilución. Así mismo, en otro vaso de precipitados se realizó la misma dilución de NaOH pero a este se le agregaron las nanopartículas magnéticas.

El vaso de precipitados, donde se agregaron las nanopartículas se dispersó en un baño de ultrasónico, estando este dentro del ultrasonido, se adicionó gota a gota, la suspensión de dextrano. Una vez agregado el dextrano, se dejó 24 horas en el baño ultrasónico. Una vez pasado este tiempo se procedió a realizar lavados con agua destilada para eliminar lo que no reaccionó de dextrano y se recuperó el material magnético ya recubierto, por medio de la decantación magnética y se secó a 80 °C.

### *Recubrimiento con polivinil alcohol*

Se necesitó disolver cierta cantidad de polivinil alcohol en agua destilada, junto con las nanopartículas magnéticas, seguido de una agitación durante 30 min, lavados y decantación magnética para recuperar el material magnético.

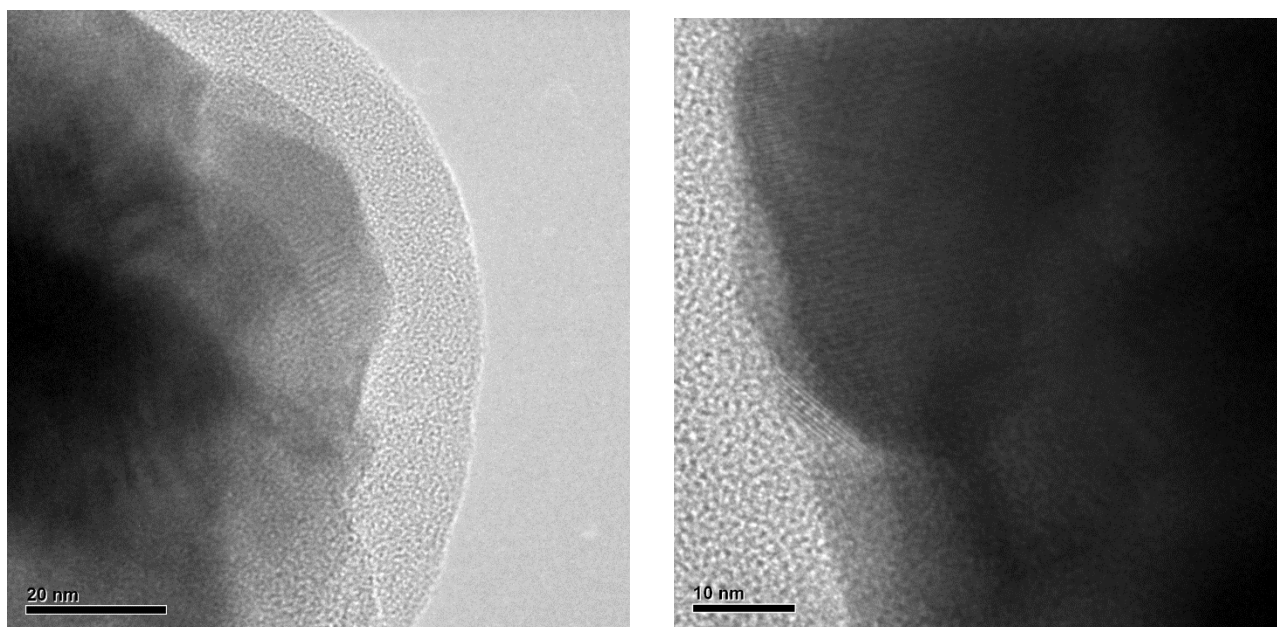
## Resultados



*Figura 6. Coloides de las ferrita  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  con recubrimientos de a) dextrano, b) ácido cítrico (alcohol), c) ácido cítrico (agua), d) ácido oleico y e) polivinil alcohol*

Se encontró que algunas recubrimientos solo duraron un tiempo con estabilidad coloidal, cuestión de horas, incluso algunos minutos, como con el alcohol polivinil sin embargo el que mejor funcionó para estas ferritas de MnZn, sustituidas con tierras raras fue con el dextrano.

De igual manera se obtuvo las imágenes TEM, la cual muestra que se se llevó a cabo el recubrimiento correctamente. El grosor estimado del recubrimiento es de aproximadamente 11 nm. Cabe mencionar que el sistema presenta una arquitectura tipo núcleo coraza.



*Figura 8. Imagen TEM de la muestra de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$  con recubrimiento, utilizando dextrano*

## Referencias

---

- 1.- Jaimes, C., Santiago, E., Sagredo, V., & Márquez, G. (2019). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto.
- 2.- Irache, J. M. (2008). Nanomedicine: nanoparticles with medical applications. In *Anales del sistema sanitario de Navarra* (Vol. 31, No. 1, p. 7).
- 3.- Cardoso, V. F., Francesko, A., Ribeiro, C., Bañobre-López, M., Martins, P., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced healthcare materials*, 7(5), 1700845.
- 4.- Hedayatnasab, Z., Abnisa, F., & Daud, W. M. A. W. (2017). Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Materials & Design*, 123, 174-196.
- 5.- García Jimeno, S. (2013). Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas.